LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XLI - VOLUME XLI - 1911

PARTE PRIMA

ROMA
PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA
Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLI

PARTE PRIMA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 6 febbraio 1911).

FASCICOLO II e III.

(Pubblicato il 17 aprile 1911).

FASCICOLO IV e V.

(Pubblicato il 27 giugno 1911).

FASCICOLO VI.

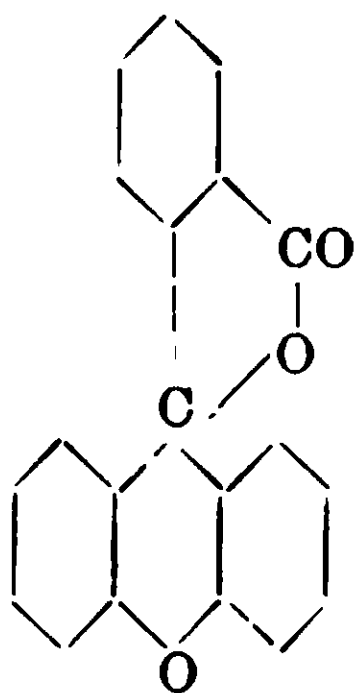
(Pubblicato il 30 agosto 1911).

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Studio della reazione di Grignard.
Sintesi del fluorane.
Nota di ENOS FERRARIO.

(Giunta il 25 Maggio 1910).

Nella preparazione della fenolftaleina, per azione dell'anidride ftalica sul fenolo, si forma sempre in piccola quantità un prodotto secondario che fu chiamato da R. Mayer [1] fluorane. Gli studi di questo chimico in unione anche a Hoffmayer hanno portato a considerare questo corpo come la sostanza madre della fluoresceina. e gli fu assegnato la formola di costituzione seguente:

CO
O
C
O

risulterebbe cioè dalia condensazione dell'anidride ftalica col fenolo in posizione orto per rapporto ail'idrossile.

Il fluorane forma dei cristalli incolori fusibili a 180° [1] poco

(1) A., *212*, 349; B., *21*, 3386; *21*, 1412 e 2500.

solubile nell'alcool e solubile nell'acido solforico concentrato con una bella fluorescenza giallo verde.

Per quanto abbia percorso tutta la letteratura chimica riguardo questo corpo, tuttavia ho potuto osservare che una propria e vera sintesi di questo prodotto non fu ancora effettuata, per quanto Mayer abbia già dimostrata l'identità esistente fra il prodotto di riduzione del fluorane o acido idrofluoranico e quello di riduzione del tribromuro corrispondente alla formola $C_{20}H_9Br_3O_3$ ottenuto per azione del pentabromuro di fosforo sulla fluoresceina.

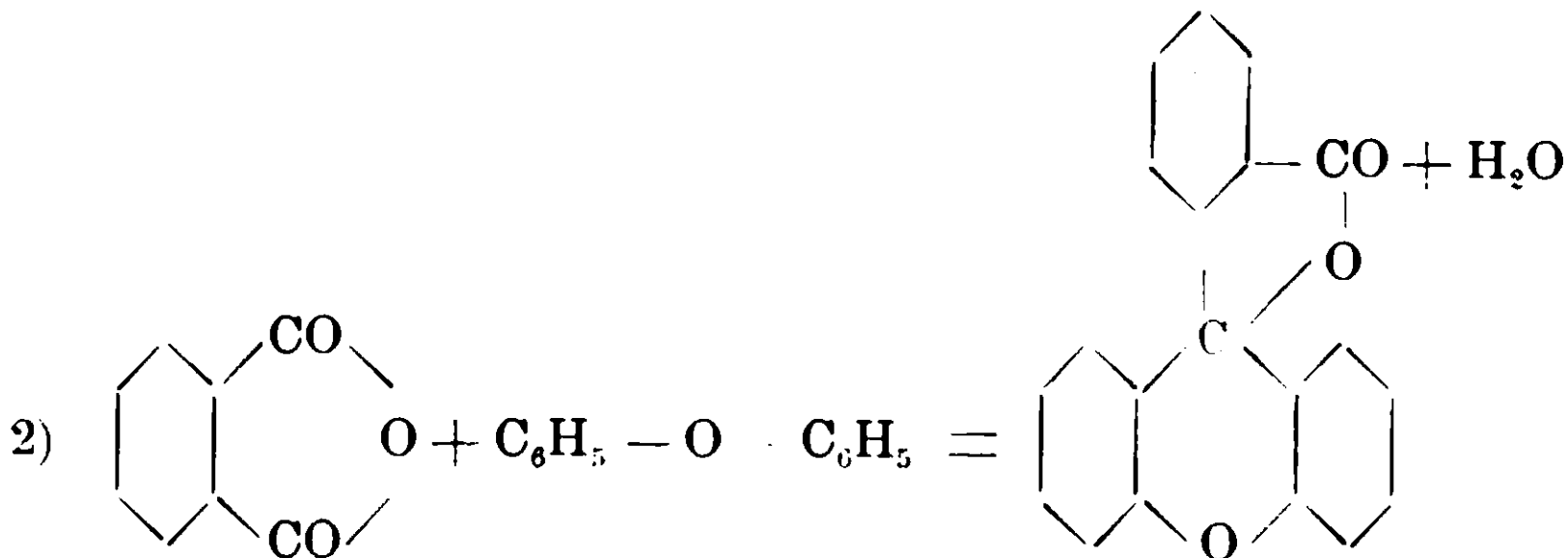
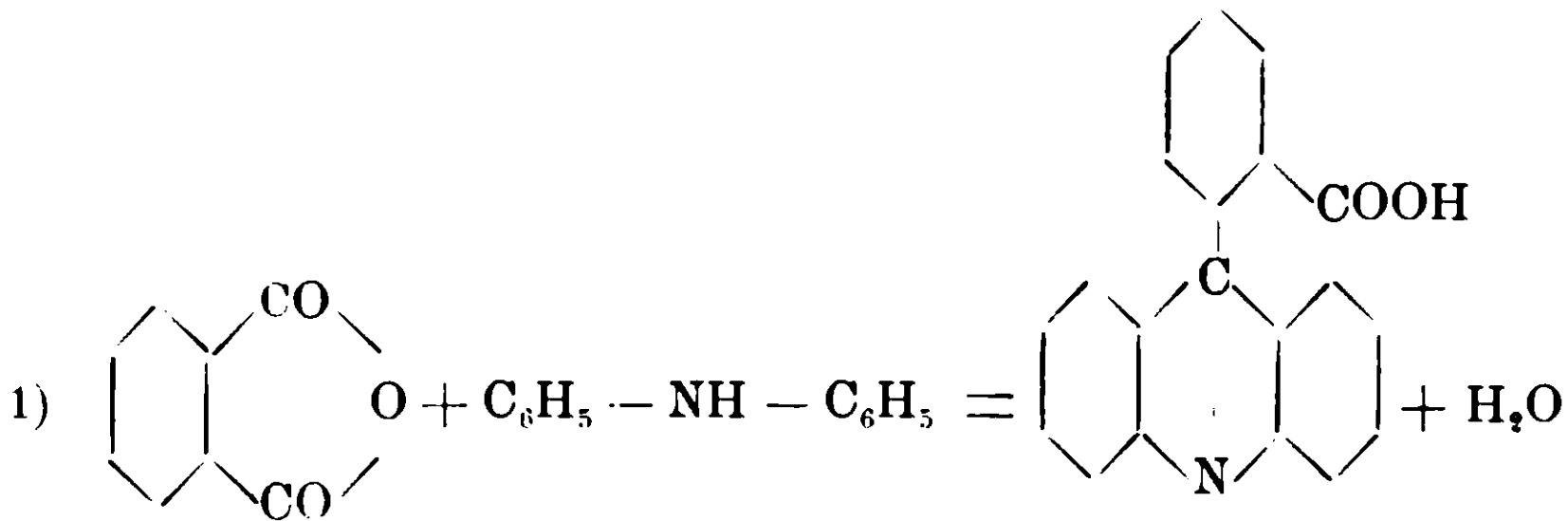
Due metodi, a mio avviso, sembravano idonei alla preparazione sintetica del fluorane.

Il primo era basato sulla ben nota reazione di Bernthsen [1] per la preparazione delle acridine. Ho pensato che nello stesso modo che l'anidride ftalica reagisce sulla difenilammina per dare l'acido acridilbenzoico, la medesima anidride avrebbe potuto reagire sull'ossido di fenile per produrre il fluorane secondo le equazioni seguenti:

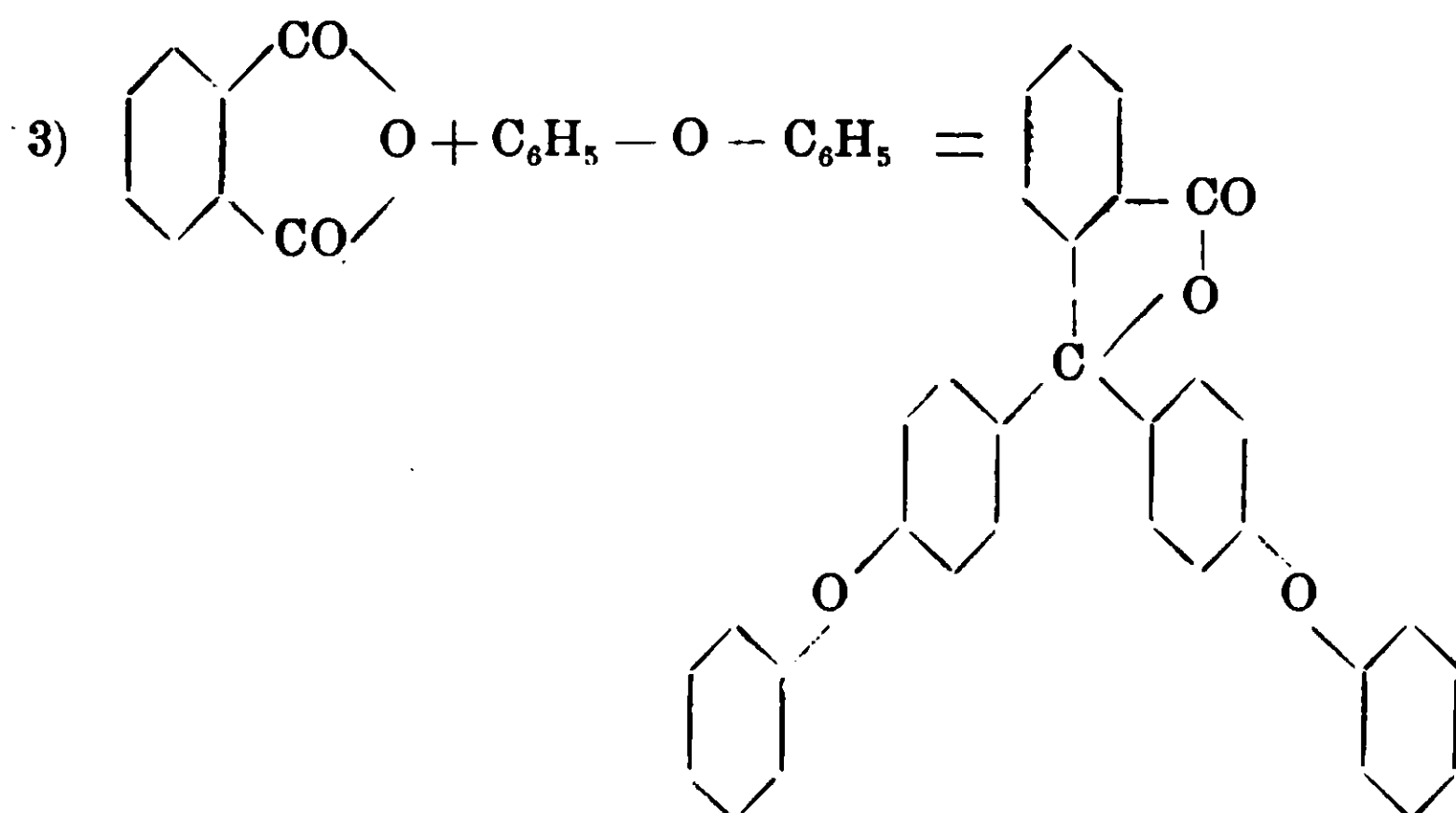
1) $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C_6H_5 - NH - C_6H_5 =$ (acridina con C—C_6H_4—COOH, N) $+ H_2O$

CO, O, CO; COOH, C, N

2) $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C_6H_5 - O - C_6H_5 =$ (C, O; —CO—O—) $+ H_2O$

CO, O, CO; CO, O, C, O

Disgraziatamente la reazione non avviene in questo modo ma si produce secondo lo schema seguente:

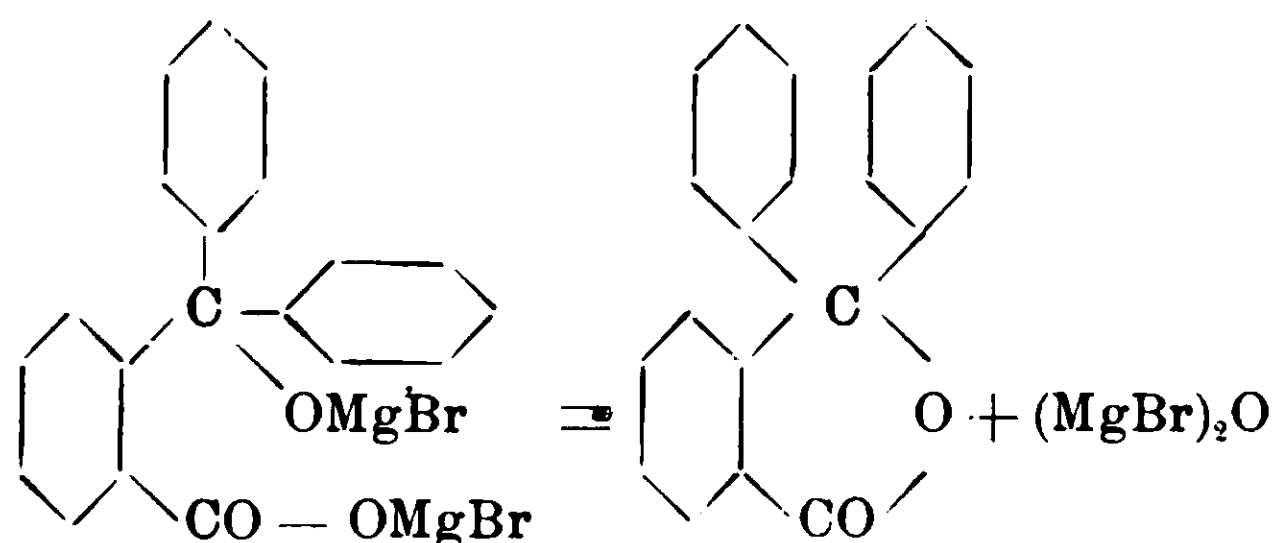
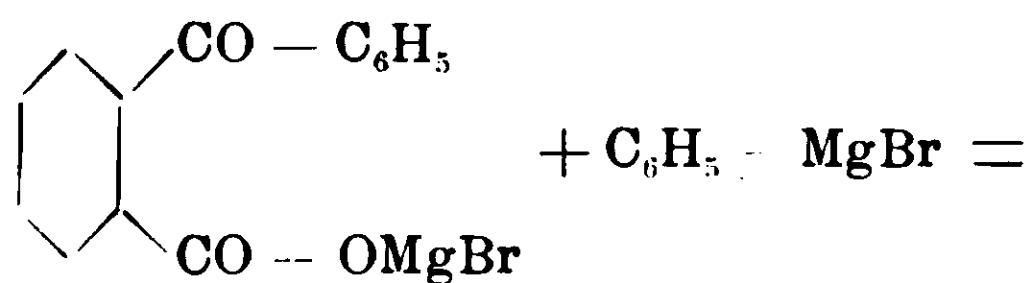
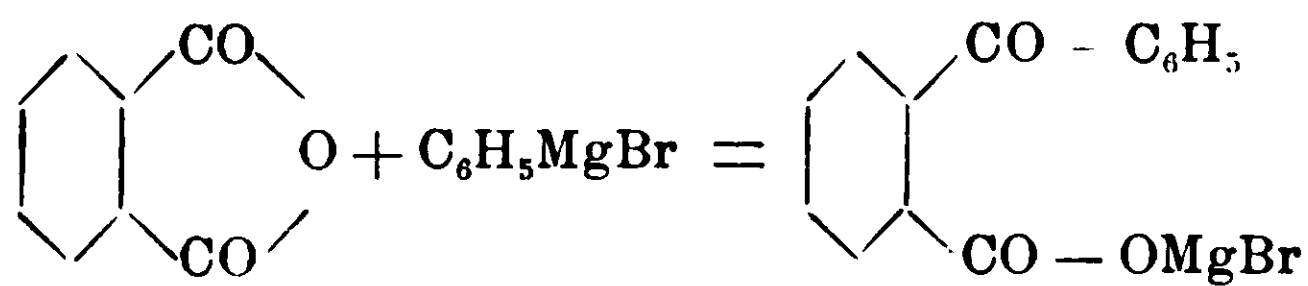
[1] A., *224*, 1.

3) $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5-O-C_6H_5 =$ [structural formula]

si ottiene cioè l'etere difenilico della fenolftaleina.

Ricorsi allora al secondo metodo e questo allora mi diede il risultato voluto. Come si sa ([1]) l'anidride ftalica reagisce coi derivati organomagnesiaci per dare dei prodotti di sostituzione della ftalide e così p. es. col fenilbromuro di magnesio da lo ftalofenone secondo l'equazione seguente:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C_6H_5MgBr = C_6H_4\langle{}^{CO-C_6H_5}_{CO-OMgBr}$$

$$C_6H_4\langle{}^{CO-C_6H_5}_{CO-OMgBr} + C_6H_5-MgBr =$$

$$C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)_2-OMgBr}_{CO-OMgBr} = C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)_2}_{CO}\rangle O + (MgBr)_2O$$

([1]) B., *37*, 735 (1904).

Pensai allora che se si fosse impiegato nella reazione un derivato organo magnesiaco possedente un gruppo metossilico nella posizione orto, e nel mio caso l'o-iodoanisolo, si sarebbe potuto facilmente arrivare ad un ftalofenone possidente due gruppi metossilici in orto per rapporto all'atomo di carbonio metanico e ohe, per trattamento con cloruro d'alluminio o con acido cloridrico concentrato ed a 140°, avrebbe perduto due gruppi metilici dando un derivato di idrossilato instabile, il quale sotto la stessa influenza del saponificante avrebbe perduto una molecola d'acqua per generare il fluorane. Ed infatti la reazione passa in questo modo e si può rappresentare collo specchietto seguente:

CO, O, CO + OCH$_3$, MgI = O, C, OCH$_3$, C — O — MgI, O

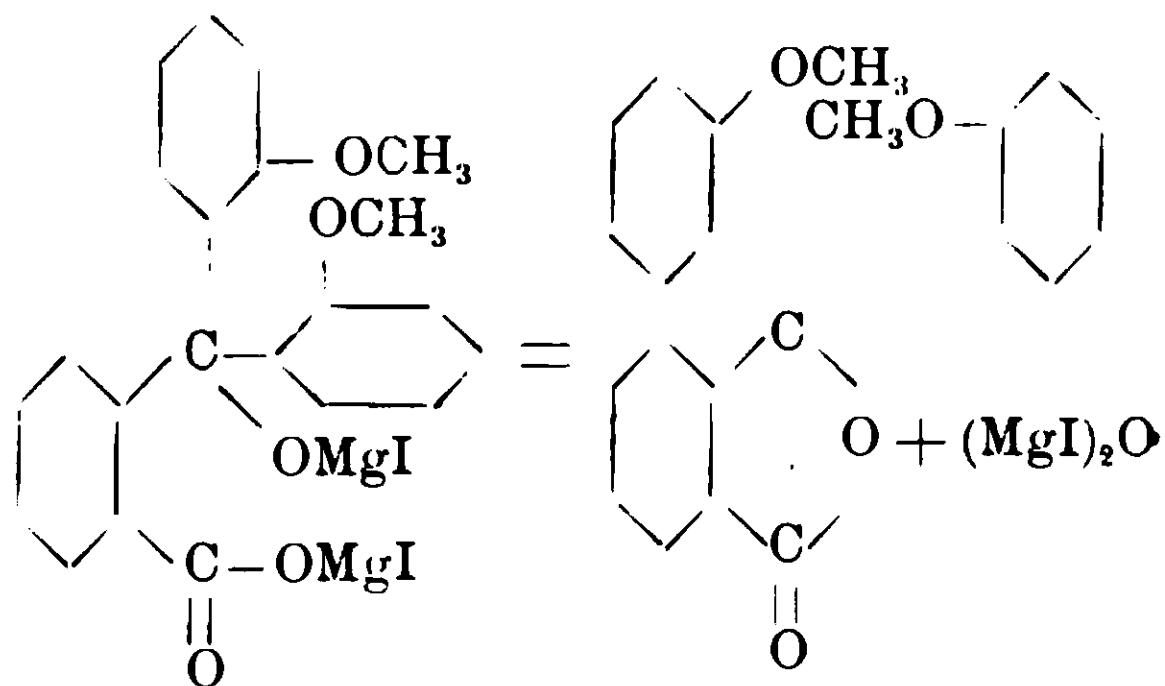
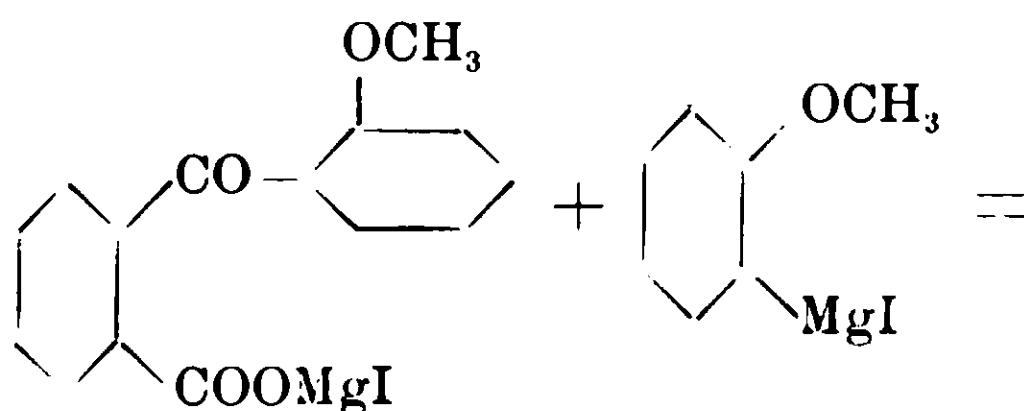
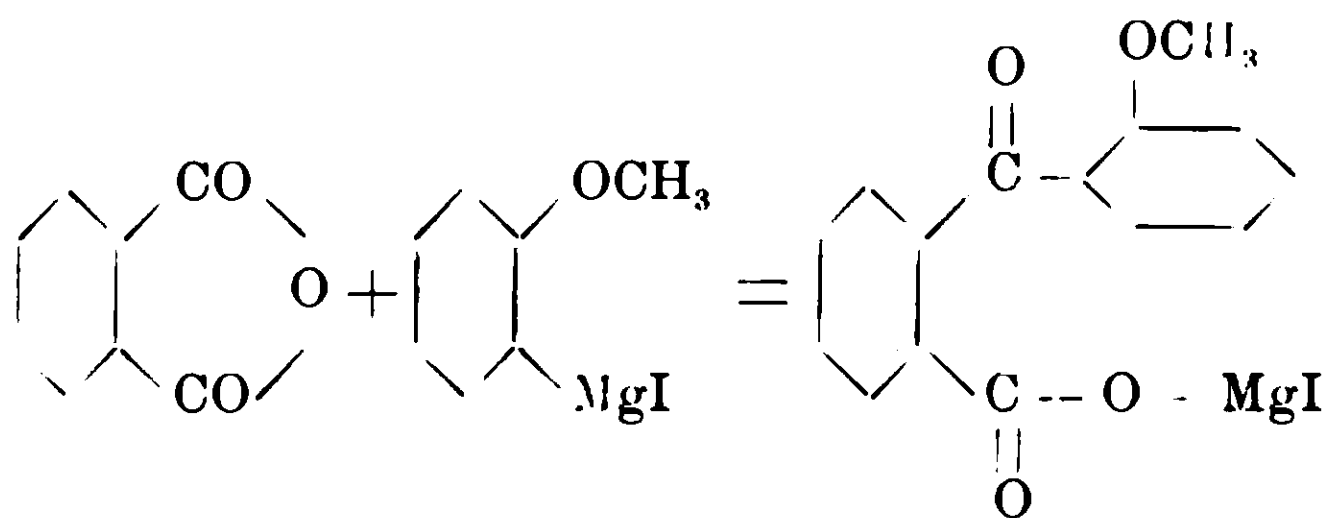
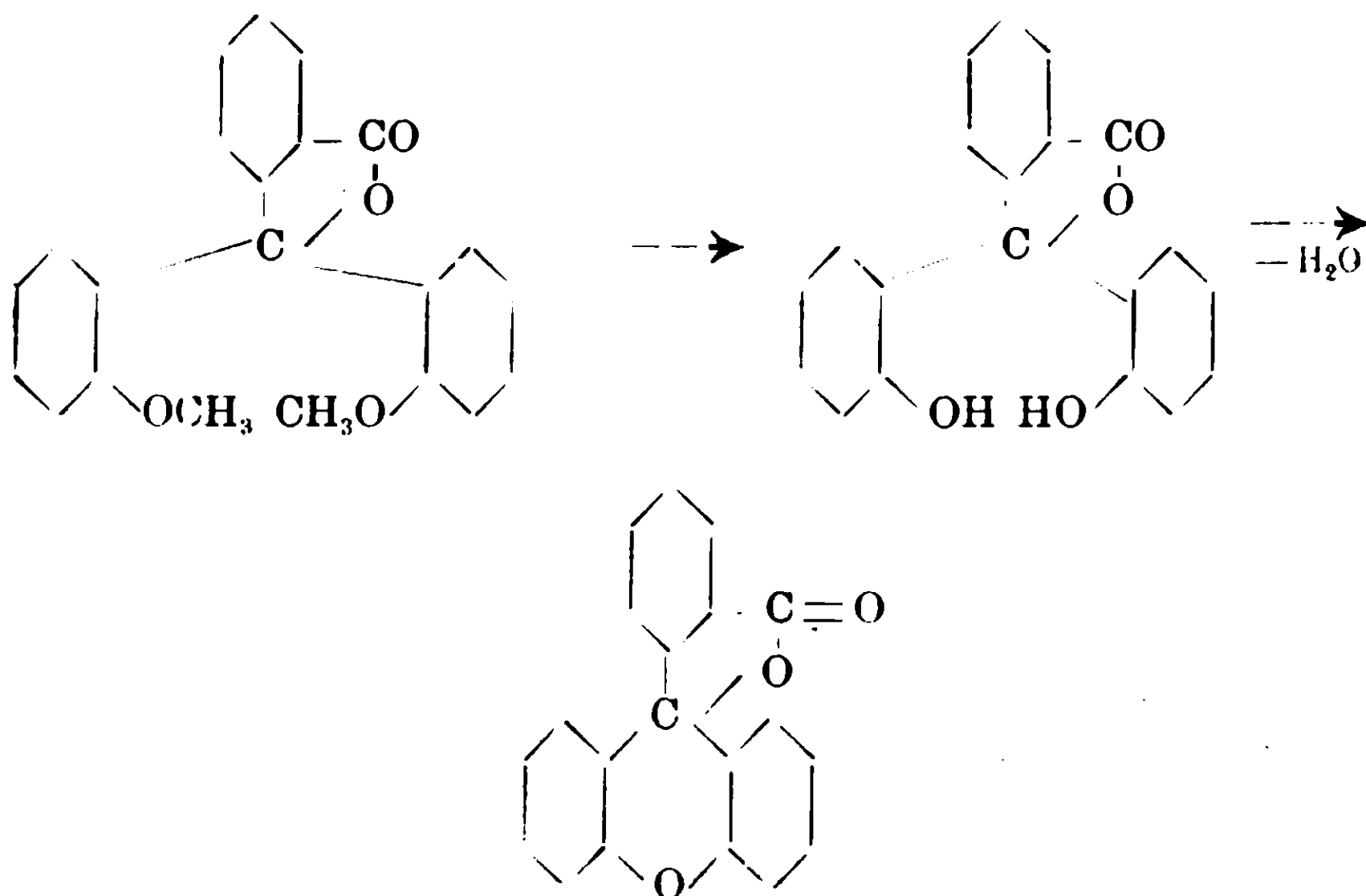
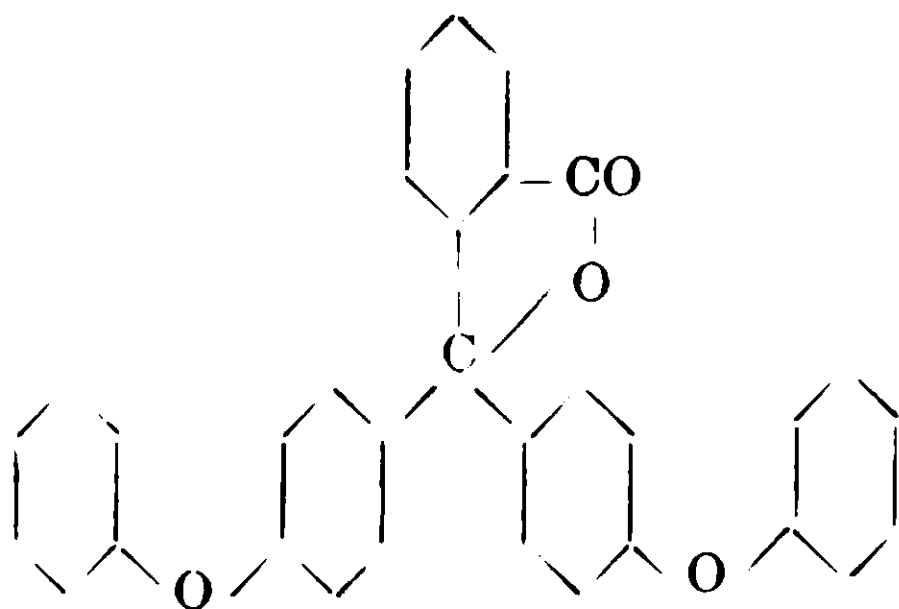
OCH$_3$, CO, COOMgI + OCH$_3$, MgI =

OCH$_3$, OCH$_3$, C, OMgI, C — OMgI, O = OCH$_3$, CH$_3$O, C, O + (MgI)$_2$O, C, O

CO O C OCH_3 CH_3O → CO O C OH HO → $-H_2O$

C=O O C O

PARTE SPERIMENTALE.

CO O C O O

Etere difenilico della fenolftaleina.

In un piccolo pallone, surmontato da un refrigerante ascendente e immerso in un bagno d'olio, si scaldano a 180-190° e durante sei ore 14 gr. d'anidride ftalica, 32 gr. d'ossido di fenile e 15 gr. di cloruro di zinco.

La massa si colora a poco a poco ed alla fine dell'operazione prende una tinta nerastra. Quando la reazione è finita, si lascia raffreddare, poi si lava ripetutamente la massa prima con acqua calda per eliminare il cloruro di zinco poi con carbonato di sodio per levare la fenolftaleina che si forma sempre in questa reazione per saponificazione dell'ossido di fenile. Il residuo nerastro è ripreso più volte con alcool e per concentrazione questo solvente

lascia depositare una polvere microcristallina grigiastra che costituisce il prodotto di reazione.

Questo dopo di esser stato purificato nell'acido acetico, benzene ed infine ancora nell'alcool fonde a 105-106°. Sottomesso all'analisi ha dato il risultato seguente:

Analisi di carbonio e d'idrogeno: sost. gr. 0,1550, CO_2 gr. 0.4635, H_2O gr.

Calc. per $C_{22}H_{22}O_4$: C °/₀ 81.70; H°/₀ 3.74; trov. C°/₀ 81,55; H°/₀ 3.94.

Questo etere è molto solubile nella piridina, chinolina e nitrobenzene; meno nell'alcool etilico e metilico, poco nell'acido acetico a freddo, poco nel benzene e quasi insolubile nell'etere solforico e nella ligroina.

Trattato con acido solforico concentrato si scioglie a poco a poco dando una magnifica colorazione rosso ciliegia; per aggiunta di acqua la colorazione sparisce. Questo corpo scaldato in soluzione alcalina alcoolica durante due ore, dopo neutralizzazione della soluzione, distillazione dell'eccesso d'alcool, ed acidificazione con acido acetico, dà un precipitato che, ripetutamente cristallizzato nell'alcool, presenta tutti i caratteri fisico-chimici della fenolftaleina.

Se si fa reagire il cloruro di ftalile sull'ossido di fenile si ottiene pure ma con un risultato meno soddisfacente l'etere difenilico della fenolftaleina.

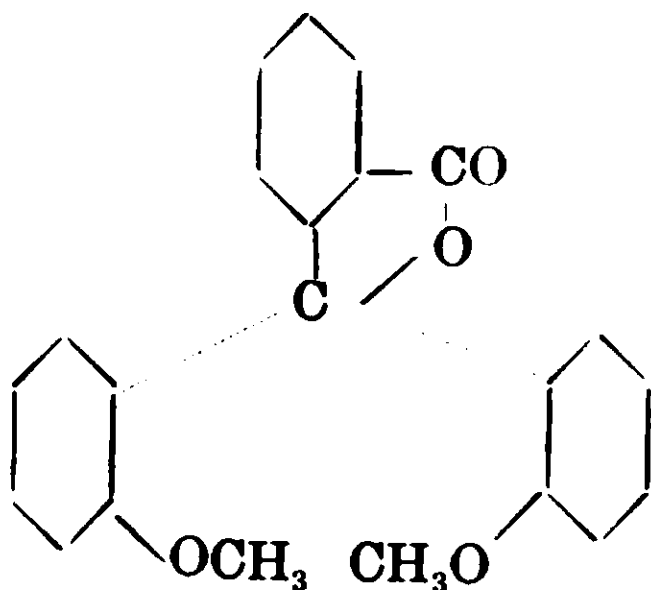
1_1-1_2-Dimetossiftalofenone

(In collaborazione con M. Neumann)

CO

O

C

OCH_3 CH_3O

In un pallone di un litro e mezzo di capacità si fanno reagire, col metodo abituale per ottenere i derivati organo-magnesiaci, 94 grammi d'orto-iodoanisolo (P. E. 239-240°), 300 centimetri cubi d'etere anidro e 10 grammi di magnesio. Per attivare la reazione

si introduce nella soluzione un pezzettino di iodio. Questa si fa subito viva per modo che si è obbligati durante tutto il suo decorso di raffreddare fortemente il pallone. La soluzione da incolora diventa a poco a poco brunastra e infine gialla brunastra. Dopo circa un'ora la reazione si rallenta ed allora bisogna scaldare ancora a bagno maria durante una mezz'ora per far entrare tutto l'o iodoanisolo in reazione. Questa si può considerare finita quando quasi tutto il magnesio è scomparso.

Ciò fatto, si versa questa soluzione contenente il derivato organomagnesiaco $CH_3 - O - (1)\ C_6H_4 - (2)\ MgI$ in una soluzione benzenica d'anidride ftalica. Questa nuova soluzione si prepara nel modo seguente: In un pallone di 3 litri sormontato da un refrigerante ascendente si introducono 30 grammi d'anidride ftalica sublimata e 300 cc. di benzene secco. Si scalda blandamente a bagno maria e quando tutta l'anidride ftalica è entrata in soluzione, si lascia cadere dall'alto del refrigerante a goccia a goccia la soluzione del derivato organo magnesiaco già preparato precedentemente. Per impedire poi l'ossidazione e l'azione dell'umidità sul derivato organo metallico è bene servirsi del dispositivo adoperato da Grignard in alcuni de' suoi lavori. Ciascuna goccia cadendo reagisce fortemente, producendo un rumore simile ad un ferro infocato che cade nell'acqua; l'etere entra in ebollizione e si forma un precipitato giallo-bruno denso. Quando tutto il reattivo di Grignard è stato aggiunto, si scalda ancora durante un'ora e mezza, quindi si decompone con acqua. Si sottomette allora tutta la miscela alla distillazione coi vapori d'acqua; e in questo modo si elimina l'etere, il benzene, ed alcuni prodotti secondari della reazione quale l'anisolo, l'o-iodo anisolo non trasformato, il dimetossibifenile. Si acidifica quindi il residuo rimasto nel pallone, si filtra per sbarazzarlo dai sali magnesiaci, si lava ripetutamente con acqua calda, quindi si cristallizza nell'alcool. Questo per evaporazione abbandona dei bei cristalli costituiti dal dimetossiftalofenone cercato. Per ottenerlo assolutamente puro si cristallizza nel solfuro di carbonio, quindi ancora in alcool. Il dimetossiftalofenone cristallizza in bei aghi incolori dall'alcool etilico e in cubetti dall'alcool metilico e possiede un punto di fusione situato a 145-146°.

Dosaggio del carbonio e dell'idrogeno:

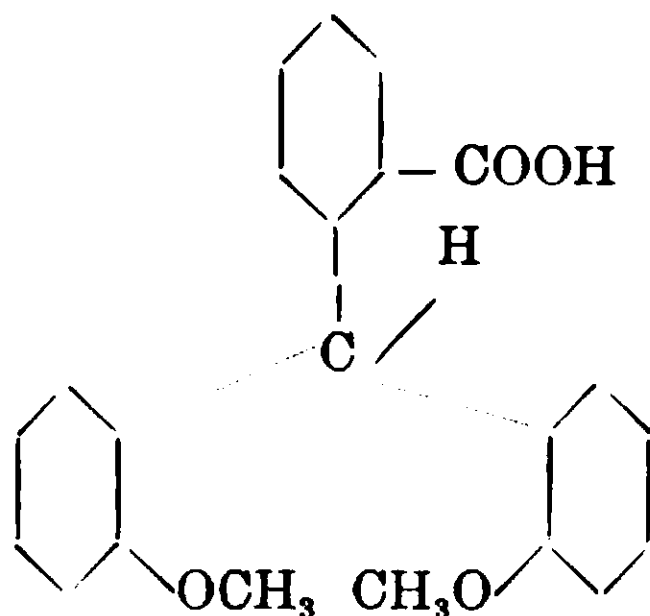
Sostanza gr. 0,1299; $CO_2 = 0,3626$; $H_2O = 0,0586$.

Calc. per $C_{22}H_{18}O_4$: C = 76.30 ; H = 5.20, trov. C = 76.13 ; H = 5.04.

Il 1_1-1_2-dimetossiftalofenone è molto solubile nel nitrobenzene, piridina, chinolina, bromuro d'etilene, acido acetico, meno nel cloroformio e nel solfuro di carbonio; è quasi insolubile nella ligroina e l'alcool metilico ed etilico lo sciolgono con difficoltà. L'acido solforico concentrato lo scioglie dando una soluzione bleu violetta, colorazione che vira dopo un certo qual tempo al giallo. Distilla decomponendosi debolmente.

La fenilidrazina in soluzione alcoolica è senza azione su questo corpo. Questo ftalofenone fu pure ottenuto facendo reagire sull'anidride ftalica l'ioduro d'-o-anisil-magnesio ; solamente in questo caso oltre che essere la reazione troppo viva, si ha pure un prodotto più impuro e più difficile ad avere con un buon rendimento.

Acido 1_1- 1_2- dimetossi-trifenilmetano-o-carbonico

– COOH
H
C
OCH_3 CH_3O

Questo acido si ottiene per riduzione del dimetossiftalofenone. A tal uopo 30 gr. di detto prodotto sono sciolti in 600 gr. d'acido acetico glaciale, si aggiungono 60 gr. di zinco e si scalda il tutto in un pallone munito di un refrigerante ascendente. La soluzione che dapprima era giallastra si decolora: si scalda durante due ore e poi si versa il tutto nell'acqua (2 litri). Si ottiene un precipitato bianco voluminoso, inquinato da un po' di zinco. Si filtra, si lava all'acqua calda e poi si scioglie in carbonato di sodio. I prodotti inorganici e il dimetossiftalofenone non trasformato restano indisciolti. La soluzione dopo di essere stata filtrata, si acidifica con acido acetico e si ottiene in questo modo l'acido cercato sotto forma di un precipitato bianco voluminoso. Per purificarlo completamente si cristallizza nell'alcool metilico. Da questo

cristallizza sotto forma di splendidi cristalli aghiformi incolori e fusibili a 249-250°.

(Se si piglia lentamente il punto di fusione di questo acido si osserva che questo corpo incomincia a fondere a 235, a 240 è quasi fuso ed a 245 è fuso completamente).

Dosaggio del carbonio e dell'idrogeno:

Sostanza gr. 0,1340 : CO_2 = 0,3716 : H_2O = 0,0706.

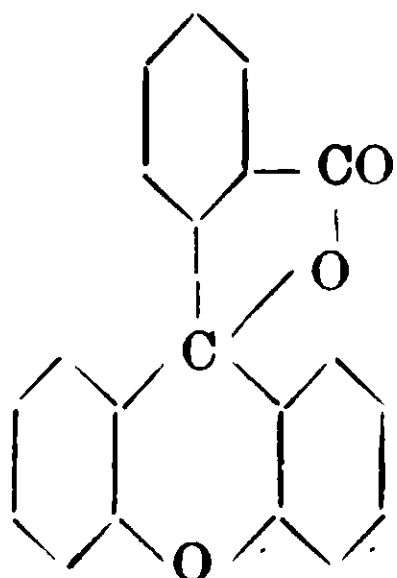
Calcolato per $C_{22}H_{20}O_4$: C % = 75,82 ; H % = 5,80.

Trovato : C % = 75,64 ; H % = 5,89.

L'acido dimetossitrifenilmetano-o-carbonico è facilmente solubile nei carbonati alcalini; il sale di sodio e di potassio cristallizza dall'acqua sotto forma di piccole lamine somiglianti a quelle della naftalina: i sali di bario o calcio sono amorfi; quello d'argento annerisce con grande rapidità Questo acido, che si ottiene pure riducendo il dimetossiftalofenone con soda alcoolica e polvere di zinco, è poco solubile nell'alcool metilico ed etilico, molto più nel cloroformio e nel nitrobenzene, poco nell'acido acetico.

L'etere metilico di quest'acido si ottiene facilmente facendo reagire il solfato di metile sul sale di sodio dell'acido in soluzione alcalina. E' poco solubile nell'alcool etilico, molto più nell'acido acetico, solfuro di carbonio, acetone e moltissimo nel nitrobenzene. Dall'alcool metilico cristallizza incoloro con un punto di fusione situato a 149-150°.

Fluorane

CO
O
C
O

Questo corpo, che è la sostanza madre delle ftaleine, si ottiene con un buon rendimento per demetilazione del dimetossiftalofenone. Questa demetilazione si può effettuare in diversi modi ($AlCl_3$, HI ecc.) ma il metodo che dà il miglior risultato è quello all'acido cloridrico fumante.

Si scaldano 2 gr. di dimetossiftalofenone con 3 volumi d'acido cloridrico fumante (D = 1,4) in un tubo a cannone a 130-140° durante due ore. Aperto il tubo, si è osservato una soluzione gialla ed un corpo nerastro attaccato alle pareti. Il tutto fu versato in acqua, e si ottenne in tal modo accanto al corpo nerastro che era divenuto nel frattempo grigiastro un precipitato pure grigiastro mentre la soluzione diveniva incolora. Il precipitato dopo di esser stato ben lavato con acqua, è trattato con carbonato sodico per levare una piccola quantità di un corpo solubile con colorazione rosa negli alcali, quindi viene cristallizzato nell'alcool etilico. Da questo per raffreddamento lento si ottengono dei bei cristalli incolori, trasparenti e fusibili a 182°. Questo corpo fu identificato al fluorane che si trova come prodotto secondario nella preparazione della fenolftaleina.

Dosaggio del carbonio e dell'idrogeno:

Sostanza 0,1348: CO_2 = 0,3933; H_2O = 0,0502.

Calcolato per $C_{20}H_{12}O_3$: C % = 80 ; H % = 4,03.

Trovato: C % = 79,58; H % = 4,16.

Bisogna notare che l'analisi di questo corpo presenta una certa qual difficoltà, perchè difficile è averlo allo stato secco. Il fluorane, che si è ottenuto sinteticamente, cristallizza con due molecole di alcool, alcool che perde con grande difficoltà. Infatti scaldato in una stufa a 140° durante cinque ore conserva ancora una mezza molecola d'alcool di cristallizzazione, e questa mezza molecola la conserva ancora per un certo qual tempo anche quando trovasi allo stato di fusione.

Non bisogna d'altra parte dimenticare che il fluorane sublima in parte senza decomposizione visibile.

Dosaggio dell'alcool di cristallizzazione:

Sostanza 0,7028.

Diminuzione totale di peso 0,1655 gr.

Calcolato per $C_{20}H_{12}O_3 + 2C_2H_5OH \rightarrow$ 0,1650 gr.

Per identificare il fluorane che si è ottenuto lo si è trasformato in acido idrofluoranico per riduzione con acido acetico e zinco.

L'acido idrofluoranico che si è ottenuto fondeva a 229-230° e si scioglieva nell'acido solforico con colorazione rosso ciliegia. D'altra parte con acido solforico fumante (SO_3 33 %) il nuovo

corpo si scioglie dando una soluzione rossa; versato sul ghiaccio si ha una soluzione rossa che dà un precipitato grigiastro per neutralizzazione con NH_3. Questo precipitato ha dato tutte le reazioni del coëroxenolo di Decker e Ferrario.

Il fluorane si scioglie in acido solforico con colorazione gialla e fluorescenza verde e dall'alcool metilico cristallizza sotto forma di bei cristalli appartenenti al sistema esagonale.

Ginevra, Laboratorio di chimica organica e inorganica.

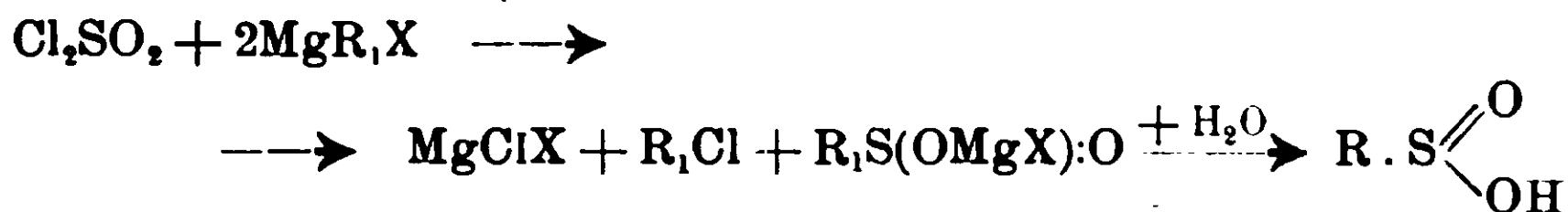
Azione de cloruro di tionile e dell'anidride solforosa sugli alogeno-magnesio-alchili.

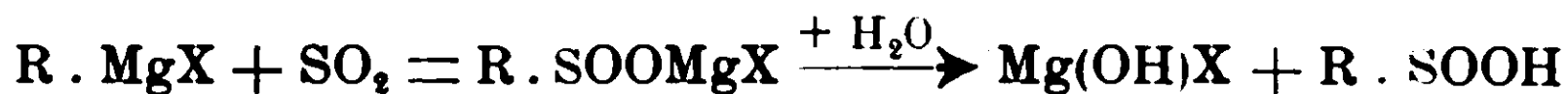
Nota di BERNARDO ODDO.

(Giunta il 5 maggio 1910).

Già da qualche tempo ([1]) ho mostrato che facendo agire il cloruro di solforile sui composti organo-magnesiaci non si forma un prodotto solfonico, come era da aspettarsi, date le proprietà del cloruro di solforile di eliminare con facilità il cloro, ed in analogia con altre cloroanidridi, fra le quali il cloruro di nitrosile che mi ha condotto recentemente alla preparazione del nitrosobenzolo ([2]); si formano invece gli acidi solfinici secondo lo schema:

$$Cl_2SO_2 + 2MgR_1X \longrightarrow$$

$$\longrightarrow MgClX + R_1Cl + R_1S(OMgX){:}O \xrightarrow{+H_2O} R.S\begin{matrix}{/\!\!/}O \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Concludevo allora che l'azione del cloruro di solforile si riduce a quella esercitata dall'anidride solforosa studiata da Rosenhein e Singer ([3]):

$$R.MgX + SO_2 = R.SOOMgX \xrightarrow{+H_2O} Mg(OH)X + R.SOOH$$

mentre risultava evidente l'analogia di comportamento fra l'ani-

([1]) Atti R. Acc. Lincei (5). *14*, I, 169 (1905); Gazz. chim. ital., *35*, II, p. 136.

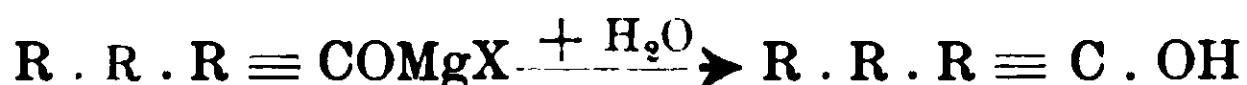
([2]) Gazz. chim. ital. *39*, I, p. 659 (1909).

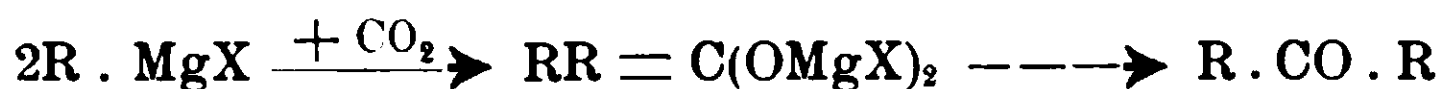
([3]) Berichte, *37*, 2157.

dride solforosa e l'anidride carbonica, mediante la quale, prima Grignard (1) e poi altri chimici (2), prepararono degli acidi carbossilici.

Poco tempo dopo lo stesso Grignard (3) facendo reagire altre molecole di composto organo-magnesiaco sul prodotto di addizione ottenuto in primo tempo con l'anidride carbonica, ottenne d gli alcooli terziari:

$$R . CO . OMgX \xrightarrow{+2R . MgX} R . R . R \equiv COMgX + (MgX)_2O$$

$$R . R . R \equiv COMgX \xrightarrow{+H_2O} R . R . R \equiv C . OH$$

e Scrötter (4) estendendo questo metodo alla serie aromatica ed usando dell'anidride carbonica solida è riuscito ad isolare anche dei prodotti a funzione chetonica:

$$2R . MgX \xrightarrow{+CO_2} RR = C(OMgX)_2 \longrightarrow R.CO.R$$

Ferrario e Fagetti (5) hanno esteso ultimamente questa reazioni, alla serie grassa ed hanno ottenuto il trialchilcarbinolo.

Si vede quindi che l'anidride carbonica, reagendo cogli alogeno-magnesio-alchili, può dare luogo a tre serie di prodotti a funzione diversa secondo le condizioni d'esperienza.

L'anidride solforosa, avendo costituzione analoga alla carbonica; era da prevedere che potesse dare origine anch'essa a reazioni analoghe e precisamente dovesse condurre alla preparazione oltre che degli acidi solfinici, gà noti, a dei solfossidi e a dei composte ossidrilati secondo le equazioni:

(1) C. R., *138*, 1048 (1904).

(2) Zelinsky: Berichte, *35*, 2687, 2692, 4415; *36*, 208; *40*, 3049; *41*, 2627 D. R. P. R. L., *120*, n. 151, 880; C. B, 1904, II, 70; Houben: ibidem, *35*, 25, 19, 3695; *36*, 2897: Brühl: ibid., *36*, 668, 4272.: Acrée: ibid., *37*, 625; Bodroux: C. R, *136*, 377, 617; B. S. Ch. (3) *31*, 30; Schmidlin: Berichte, *39* 628: Gutt: ibidem, *40*, 2061; Tiffenau: C. R., *138*, 985.

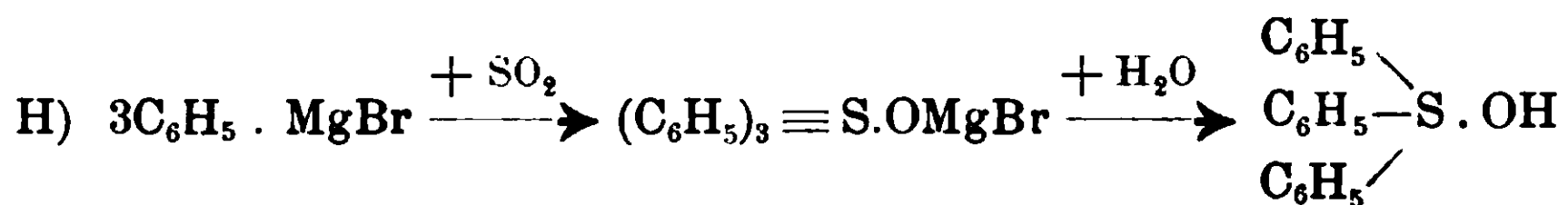
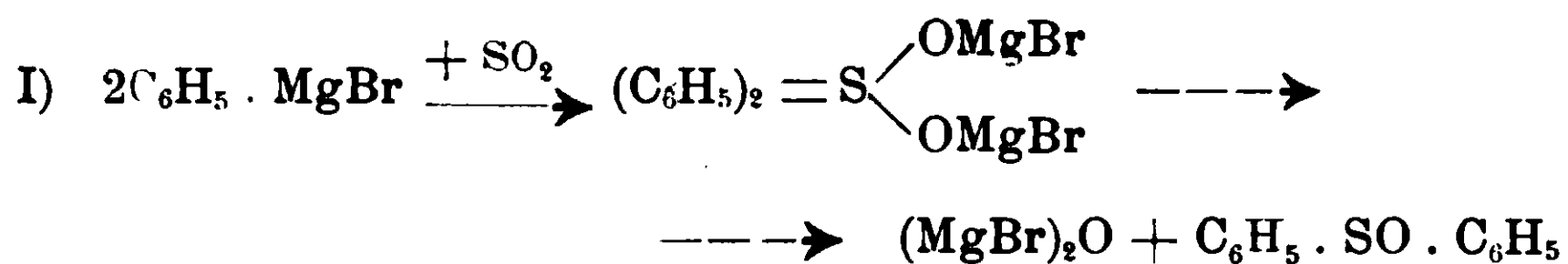
(3) C. R. *138*, 152; B. S. Ch., *31*, (751).

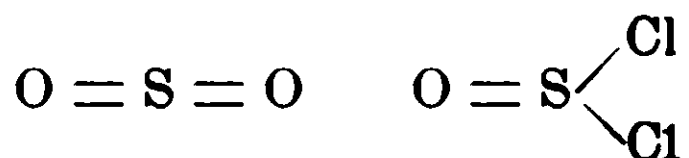
(4) Berichte, *36*, pag. 3005.

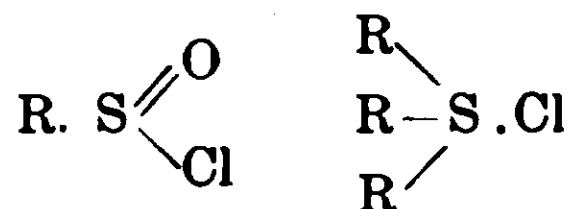
(5) Gazz. chim. ital. *39*, II, 19 (1909).

$$\text{I)}\quad 2C_6H_5 . MgBr \xrightarrow{+SO_2} (C_6H_5)_2 = S\begin{matrix} \diagup OMgBr \\ \diagdown OMgBr \end{matrix} \longrightarrow$$

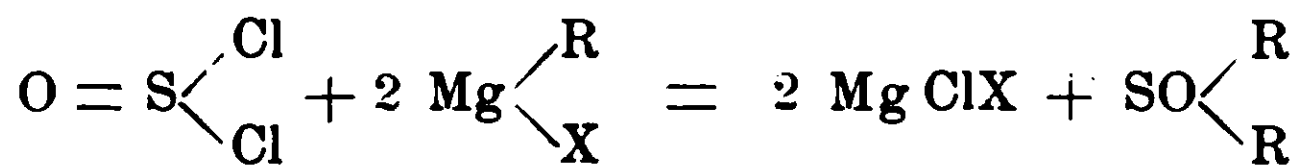
$$\longrightarrow (MgBr)_2O + C_6H_5 . SO . C_6H_5$$

$$\text{II)}\quad 3C_6H_5 . MgBr \xrightarrow{+SO_2} (C_6H_5)_3 \equiv S.OMgBr \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ C_6H_5 - S . OH \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix}$$

Contemporaneamente impiegando il cloruro di tionile che ha costituzione analoga:

$$O = S = O \qquad O = S\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

ho tentato di arrivare ai medesimi prodotti, soltanto erano da aspettarsi in questo caso la formazione di due prodotti intermedi alogenati:

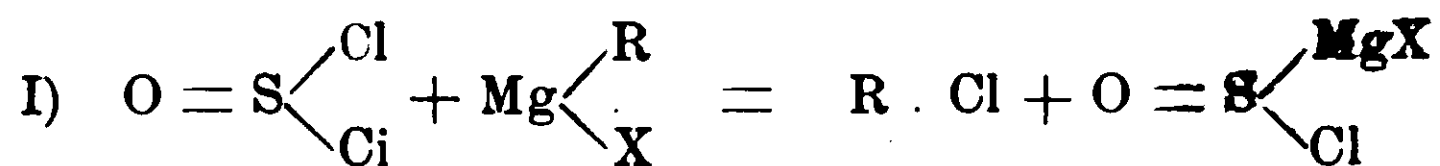
$$R. S\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown Cl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R \diagdown \\ R - S . Cl \\ R \diagup \end{matrix}$$

Già da qualche mese ho incominciato queste ricerche ed esse sarebbero state completate se non mi fossi dovuto occupare in altri lavori che renderò pubblici fra poco. Sono costretto tuttavia a comunicare i risultati ottenuti finora perchè nell'ultimo fascicolo dei Berichte (Aprile 1910 p. 1131), W. Streker pubblica una parte del mio lavoro e precisamente l'azione del cloruro di tionile sui composti organo-magnesiaci che ho completato da tempo.

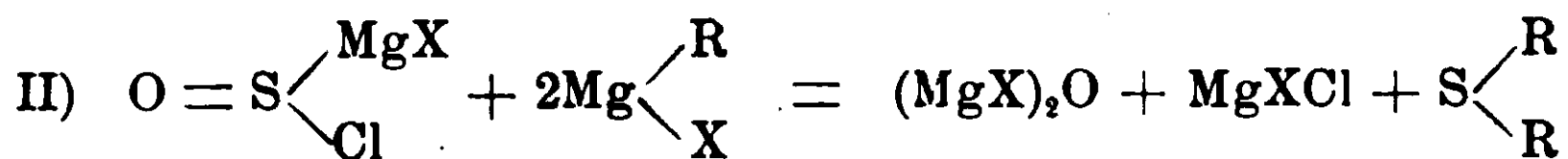
I prodotti ottenuti dallo Streker sono però solo in parte identici a quelli da me isolati, e dalle mie esperienze risulta che il cloruro di tionile non reagisce con formazione di solfossido secondo l'equazione:

$$O = S\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} + 2\, Mg\begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown X \end{matrix} = 2\, MgClX + SO\begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown R \end{matrix}$$

si ottiene invece come prodotto principale della reazione del tioetere, la cui formazione possiamo rappresentare in due tempi con un meccanismo analogo a quello da me ammesso per il cloruro di solforile [1].

[1] L. c.

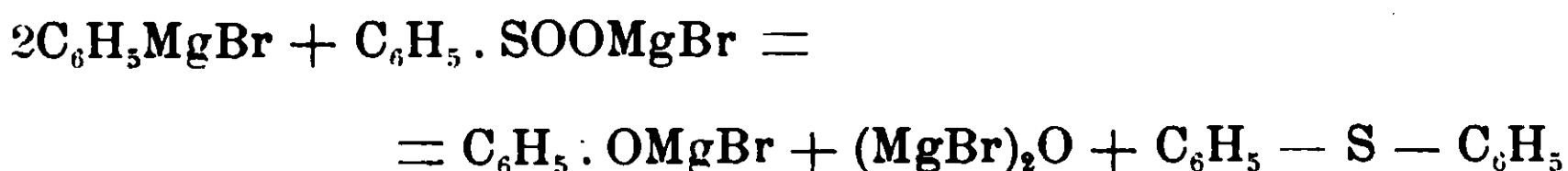
In un primo tempo si ha eliminazione di una molecola di alogeno-alchile e formazione di un prodotto di addizione:

$$\text{I)}\quad O=S\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + Mg\begin{matrix}\diagup R\\ \diagdown X\end{matrix} = R\,.\,Cl + O=S\begin{matrix}\diagup MgX\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

Questo composto poi trovandosi in presenza di un eccesso di derivato organo-metallico dà luogo al solfuro alchilico secondo l'equazione:

$$\text{II)}\quad O=S\begin{matrix}\diagup MgX\\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2Mg\begin{matrix}\diagup R\\ \diagdown X\end{matrix} = (MgX)_2O + MgXCl + S\begin{matrix}\diagup R\\ \diagdown R\end{matrix}$$

Ho studiato finora l'ioduro di magnesio-etile ed il bromuro di magnesiofenile e solo con questo ultimo sono riuscito ad isolare poco benzensolfossido, mentre il prodotto principale è il solfuro di fenile.

Facendo reagire un'altra molecola di derivato organo-magnesiaco sul prodotto intermedio $R\,.\,S\,.\,OOMgX$. che si forma con l'anidride solforosa, ho ottenuto anche in questo caso piccole quantità di solfossido mentre si forma insieme ad altri prodotti secondari, e con buon rendimento pure il tioetere. La reazione si svolge quindi, in massima parte, come col cloruro di tionile e probabilmente secondo l'equazione:

$$2C_6H_5MgBr + C_6H_5\,.\,SOOMgBr =$$

$$= C_6H_5\,.\,OMgBr + (MgBr)_2O + C_6H_5 - S - C_6H_5$$

Tuttavia io continuerò ad occuparmi di questa reazione nella speranza di poter isolare dei prodotti ossidrilati.

Cloruro di tionile e ioduro di magnesioetile.

Gr. 15,6 di ioduro etilico diluito col doppio volume di etere solforico anidro vennero messi a reagire con gr. 2,2 di magnesio in nastri. Completatasi la soluzione di quest'ultimo ho raffreddato il pallone della reazione con un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale e poi ho aggiunto a piccole riprese gr. 3,9 di cloruro di tionile disciolto in eguale volume di etere assoluto. La reazione nelle prime aggiunte avviene molto energicamente e si ha proiezione di materia lungo le pareti del recipiente. Il prodotto ottenuto dopo 24 ore di riposo venne trattato con del ghiaccio e poi sditillato a vapor d'acqua. L'olio separatosi, dopo averlo asciugato.

sottoposto alla distillazione passò quasi tutto tra 90-93° (p. di e. del solfuro di etile 91°).

All'analisi diede i seguenti risultati:

Sost. impiegata gr. 0,1520: CO_2 gr. 0,2968; H_2O gr. 0,1560.

Calc. per $C_4H_{10}S$: C 53,24: H 11,18; trovato %: C 53,25 H; 11,40.

Per identificare ulteriormente il solfuro di etile così ottenuto l'ho trattato con una soluzione alcoolica di cloruro mercurico: ottenni un precipitato cristallino che fonde a 90° e corrisponde alla iformola $(C_2H_5)_2SHgCl_2$ [1].

Cloruro di tionile e bromobenzene.

La reazione si svolse come nel caso precedente: Preparato il bromuro di magnesiofenile (gr. 15 di $C_6H_5B_2$ per gr. 2 2 di magnesio), ho raffreddato il pallone con miscuglio di ghiaccio e sale e poi ho aggiunto gr. 5,9 di cloruro di tionile diluito con etere anidro. Ogni goccia della soluzione eterea della cloroanidride produce un sibilo come di ferro rovente immerso nell'acqua, mentre si ha proiezione di sostanza rossastra lungo le pareti del recipiente. Continuando però nell' aggiunta della soluzione etrea del cloruro di tionile la reazione avviene molto meno energicamente e si ha prima formazione di un olio denso che poi, agitando, si trasforma in una polvere giallastra. Dopo il riposo di 24 ore ho scomposto il prodotto della reazione con ghiaccio, ho estratto con etere e dopo avere asciugato su cloruro di calcio, alla distillazione ottenni la maggior parte del prodotto che distillava tra 287-292°.

Verso i 250° nella canna del refrigerante si condensò poco prodotto costituito da difenile, formatosi nella preparazione del composto organo metallico, e nel palloncino a distillare rimase una piccola quantità di sostanza solida nerastra che dopo ripetute purificazioni dalla ligroina l'ho potuta identificare come benzensolfossido. Ho riottenuto anche poco bromobenzene p. e. 155°.

Ridistillata la porzione principale bollente fra 287-292° all'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,2734; CO_2 gr. 0.7110; H_2O gr. 0.1271.

Calc. per $C_{12}H_{10}S$: C 71,23; H 4,97; trovato %: C 70.92; H 5,19.

Corrisponde quindi al solfuro di fenile. Volendo determinarvi

[1] Liebig's Annalen, 107, 234.

anche lo zolfo, mediante il metodo di Carius, ho notato ohe dopo un riscaldamento prima per due ore a 120° e poi per altre due ore a 180°, l'ossidazione ad acido solforico è soltanto parziale, precipita invece per trattamento con acqua una bella sostanza bianca che cristallizzata dall'acqua fonde intorno a 160°. Il benzensolfossido fonde invece a 70°,5 e la solfobenzide fonde a 128°. Ne continuerò lo studio per identificarla.

Anidride solforosa e bromuro di magnesiofenile.

Gr. 18 di bromuro di magnesio fenile in soluzione nell'etere anidro vennero fatti saturare con una corrente di anidride solforosa pura e secca; ottenuto così il composto intermedio C_6H_5SOO MgBr, vi ho aggiunto, raffreddando con miscuglio frigorifero, altri gr. 18 di bromuro di magnesiofenile. Dopo un riposo di 24 ore, il prodotto della reazione venne trattato prima con ghiaccio e poi con acido acetico diluito fino a completa soluzione della magnesia formatasi. Dopo avere estratto con etere e lavato con bicarbonato sodico e seccato su cloruro di calcio, con due distillazioni ho potuto isolare una buona porzione a p e. 287 293° e come prodotti secondari ho separato finora del benzensolfossido, del difenile e bromobenzina.

Il liquido a p. e. 287-293° corrisponde al solfuro di fenile come mi ha mostrato l'analisi e l'ossidazione con acido nitrico concentrato, che mi ha condotto alla solfobenzide a p. f. 128°.

Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università, aprile 1910.

Sulla natura dei perossidi di zinco.

Nota di O. CARRASCO.

(*Giunta il 14 giugno 1910*).

In altra mia nota (1) ho esposto un metodo di preparazione di alcuni derivati del perossido di magnesio mediante soluzioni eteree di acqua ossigenata.

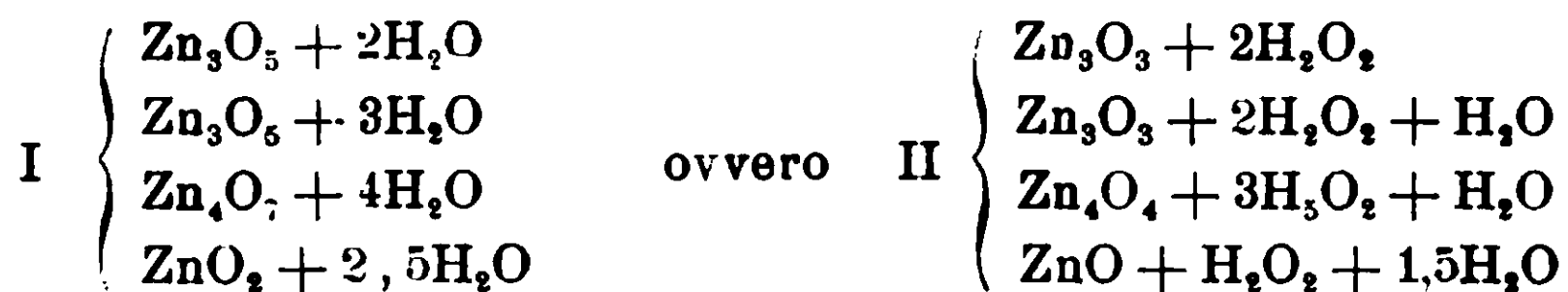
Questo reattivo, che io reputo indubbiamente il più adatto per

(1) Gazz. chim. ital. (1909), Vol. II, pag. 47.

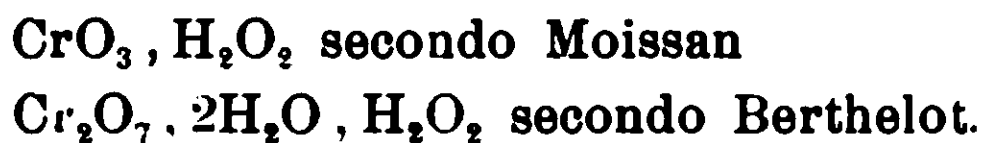
lo studio dei perossidi in genere, mi ha permesso di portare facilmente a termine alcune ricerche sui perossidi di zinco e di trarre conclusioni abbastanza interessanti per quanto riguarda la loro natura.

Dopo gli studi di Thènard [1], M. R. Hass [2], M. Kouriloff [3] le notizie più complete sui prossidi di zinco si devono esclusivamente alle importanti ricerche di De Forcrand [4].

De Forcrand, trattando ripetutamente, e con speciali norme, gli idrati dell'ossido di zinco con soluzioni di acqua ossigenata, ha ottenuto ed ha potuto sempre isolare quattro perossidi i quali, secondo l'autore, possono considerarsi come composti definiti e scriversi secondo una o l'altra delle seguenti formule:

$$\text{I} \left\{ \begin{array}{l} Zn_3O_5 + 2H_2O \\ Zn_3O_5 + 3H_2O \\ Zn_4O_7 + 4H_2O \\ ZnO_2 + 2,5H_2O \end{array} \right. \quad \text{ovvero} \quad \text{II} \left\{ \begin{array}{l} Zn_3O_3 + 2H_2O_2 \\ Zn_3O_3 + 2H_2O_2 + H_2O \\ Zn_4O_4 + 3H_3O_2 + H_2O \\ ZnO + H_2O_2 + 1,5H_2O \end{array} \right.$$

secondo le due ipotesi possibili relativamente alla costituzione di questi perossidi.

Una interessante interpretazione di equazioni termochimiche ed il fatto che nessuno dei perossidi in questione contiene meno molecole di acqua che atomi di ossigeno attivo fanno propendere De Forcrand ad ammettere più probabili le formule II e considerare perciò i perossidi di zinco quali composti di addizione formati dall'acqua ossigenata con l'ossido di zinco anidro e con i diversi idrati condensati (acidi polizincici), similmente cioè all'ac. percromico il quale sarebbe

$$CrO_3, H_2O_2 \text{ secondo Moissan}$$
$$Cr_2O_7.2H_2O, H_2O_2 \text{ secondo Berthelot.}$$

Le esperienze che riferirò qui brevemente sono state tentate appunto per cercare di approfondire maggiormente questo argomento, ed il reattivo da me prescelto, permettendo di rilevare fenomeni che non sarebbero possibili in presenza anche di piccole quantità di acqua, mi ha oltremodo facilitato il compito.

[1] Ann. de Ch. et de Phys. (1818), Vol. IX, serie II, pag. 55.
[2] Ber. chem. Ges. (1884), Vol. XVII, pag. 2249.
[3] An. de Ch. et de Phys (1891), Vol. XXIII, pag. 429.
[4] Comptes rendus, Vol. CXXXIV, gag. 601; ibid., Vol. CXXXV, pag. 103.

L'ossido di zinco puro [1] reagisce con le soluzioni eteree di acqua ossigenata trasformandosi sempre, qualunque sieno le condizioni dell'esperienza e purchè il perossido di idrogeno sia in quantità sufficiente, in un composto il quale, dopo completo essicamento in stufa a 60°-70° corrisponde esattissimamente ed invariabilmente alla formula

$$Zn_4O_7 + 2H_2O \text{ (De Forcrand: } Zn_4O_7 + 4H_2O)$$

tale composto stabile indefinitivamente anche alla temperatura di 70°-80° non è più suscettibile di ulteriore ossidazione; le soluzioni eteree al 50 °/₀ di H_2O_2 rimangono inattive e si decompongono, assai lentamente però, al contatto del composto solido. Contrariamente a quanto ho potuto verificare nel caso del perossido di magnesio [2] l'ossido di zinco mescolato con altri sali (KCl e $ZnCl_2$) e trattato con eccesso di perossido di idrogeno non fornisce, del pari, prodotti di ossidazione superiori alla forma Zn_4O_7.

Anche l'acqua a freddo è senza azione sul perossido, ma se si scalda la mescolanza a 100° [3], a bagno maria, si ha sviluppo di ossigeno e dopo otto ore circa si trasforma nettamente in un composto della formola

$$Zn_3O_5 + H_2O \text{ (De Forcrand: } \begin{cases} Zn_3O_5 + 2H_2O \\ Zn_3O_5 + 3H_2O \end{cases}$$

stabile a lungo anche in quelle condizioni.

Credo utile dire, a questo punto, che non mi fu possibile ottenere, operando con questo metodo, perossidi di zinco ad un grado di ossidazione minore della formula Zn_3O_5 pei quali potesse essere applicato il principio sulla costanza di composizione.

I due perossidi di zinco, così ottenuti, si presentano sotto forma di polveri lievemente colorate in giallo rossastro, leggere, mobilissime e di aspetto, insomma, assai differente dalla materia prima dalla quale provengono. All'aria non assorbono anidride carbonica; scaldati in tubetto di vetro capillare si decompongono entrambi

[1] È bene servirs , per la buona riuscita delle esperienze, di ossido di zinco privo di acido carbonico ed ottenuto calcinando a temperatura non troppo elevata il carbonato di zinco leggerissimo.

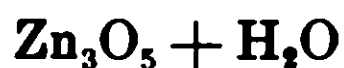
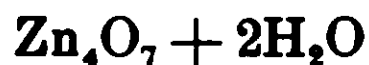
[2] Gazz. chim. ital., 1909, Vol. II, pag. 52.

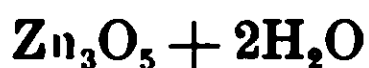
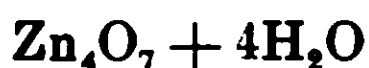
[3] Vedi De Forcrand: Comptes rondus, Vol. CXXXV II, Sem. pag. 104.

con esplosione a 212°-216° [1]; il perossido, però, $Zn_4O_7 + 2H_2O$, presenta già fenomeni di decomposizione alla temperatura di 150° circa.

Le conclusioni che si possono trarre dai risultati delle semplici esperienze sopra accennate, sono, a parer mio assai evidenti.

I) I perossidi di zinco:

$$Zn_4O_7 + 2H_2O$$
$$Zn_3O_5 + H_2O$$

sono dei veri composti definiti i cui idrati superiori:

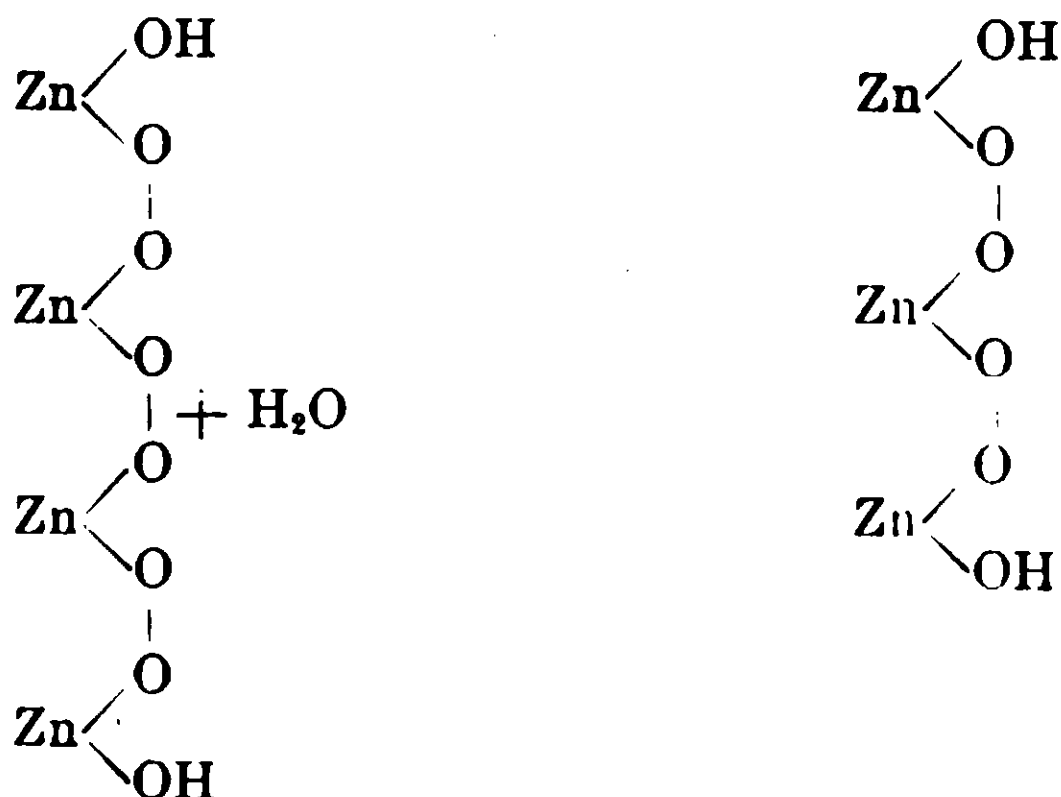
$$Zn_4O_7 + 4H_2O$$
$$Zn_3O_5 + 2H_2O$$
$$Zn_3O_5 + 3H_2O$$

furono ottenuti in precedenza da De Fororand, operando con metodi tuttaffatto differenti da quelli da me seguiti.

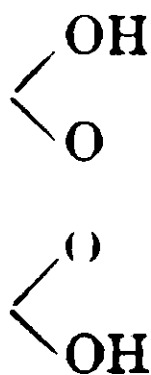
Cade l'osservazione di Kouriloff [2] secondo il quale gli ossidi di De Forcrand presenterebbero delle forme d'ossidazione intermediarie, dipendenti solamente dai mezzi seguiti per ottenerli.

II. Tali perossidi non devono riguardarsi come composti di addizione fra gli idrati di zinco condensati e l'acqua ossigenata, ma per il fatto che possono contenere meno molecole d'acqua che atomi di ossigeno attivo, come dei veri e propri perossidi più o meno idratati.

III) La natura dei perossidi idrati di zinco, precisamente come afferma De Forcrand, è da ritenersi assai differente dai vari perossidi idrati del calcio, bario, sodio, magnesio, ecc. ecc.; anzi riferendoci (seguendo l'esempio dello stesso autore per l'ac. percromico), all'acido persolforico, potrebbero considerarsi come *acidi perzincici* della costituzione probabile

[1] Il perossido $Zn_3O_5 + 2H_2O$ si decompone, secondo De Forcrand a 210.
[2] Comptes rendus, 1903, II Sem., pag. 618.

```
    OH                      OH
Zn<                     Zn<
    O                       O
    |                       |
    O                       O
Zn<                     Zn<
    O                       O
    |  + H2O                |
    O                       O
Zn<                     Zn<
    O                       OH
    |
    O
Zn<
    OH
```

Tale ipotesi avvalora l'esistenza del perossido caratterizzato da Kouriloff [1].

```
 OH
<
 O
 |
 O
<
 OH
```

e che starebbe a rappresentare il primo termine della serie dei perossidi dello zinco; spiega la possibilità di ottenere dai vari idrati condensati dell'ossido di zinco, dei composti sempre più prossimi alla forma ZnO_2, come ha potuto verificare ripetutamente De Forcrand, nonchè il fatto di non poter osservare la formazione di prodotti di addizione, analoghi a quelli da me precedentemente ottenuti col perossido di magnesio, col cloruro dello stesso metallo e col cloruro potassico.

(1) Ann. de chim. et Pharm. Vol. XXIII, pag. 429.

Milano, Laboratorio dello Stabilimento Carlo Erba di Dergano.

Sopra alcuni derivati dell'allossane.

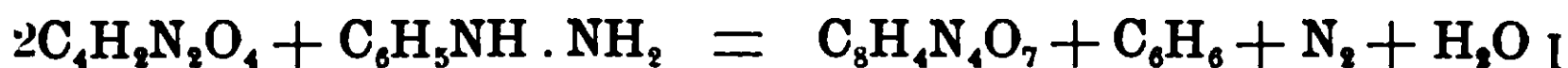
Nota di G. PELLIZZARI e C. CANTONI.

(Giunta il 18 giugno 1910).

Uno di noi si occupò dell'azione dell'allossane sulla fenilidrazina ([1]) eppoi di certi speciali composti che l'allossane forma colle basi aromatiche ([2]) ed anche colle basi pirazoliche ([3]). Abbiamo ripreso questi studi a scopo di completarli e meglio stabilire qualche trasformazione ancora incerta.

I. Azione dell'allossane sulla fenilidrazina.

Mentre l'allossane colla idrossilamina dà con somma facilità l'ossima corrispondente che fu identificata coll'acido violurico ([4]), colla fenilidrazina non si ottiene il fenilidrazone, ma si ha invece ossidazione della fenilidrazina in benzolo e azoto e l'allossane si trasforma in allossantina

$$2C_4H_2N_2O_4 + C_6H_5NH.NH_2 = C_8H_4N_4O_7 + C_6H_6 + N_2 + H_2O$$

Questo fatto venne poi confermato da O. Kuhling, il quale facendo agire il cloridrato di fenilidrazina sull'allossantina ([5]), riuscì ad ottenere il fenilidrazone dell'allossane.

Visto l'esistenza di questo fenilidrazone e la sua stabilità abbiamo voluto tentare di ottenerlo direttamente dall'allossane. Ci siamo riusciti adoprando il bisolfito di fenilidrazina. Crediamo che questo reattivo possa essere utilmente adoprato anche in altri casi.

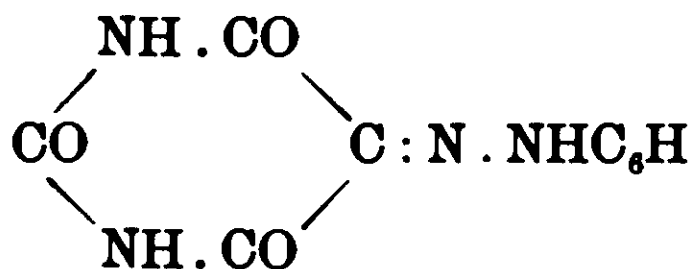
Ad una soluzione acquosa di gr. 10 di allossane si aggiunse a freddo una soluzione ottenuta sospendendo in acqua gr. 7,75 di fenilidrazina e quindi facendovi passare gas solforoso fino a rifiuto.

Non si nota subito nessuna reazione: il giorno dopo si era formato alla superficie una pellicola gialla che fu tolta. La reazione che a freddo è molto lenta fu agevolata scaldando a b. m.

([1]) Pellizzari, Gazz. chim. ital., XVII pag. 254.
([2]) Pellizzari, Gazz. chim. ital., XVII pag. 409.
([3]) Pellizzari, Gazz. chim. ital.. XIX pag. 397.
([4]) Ceresole, Ber 1883, pag. 1133.
([5]) Berichte, 24 pag.4140.

ed allora si ottenne un abbondante precipitato giallo polverulento che riempì tutto il liquido. Non si osservò sviluppo di azoto nè di benzolo.

Il prodotto che si forma a freddo come a caldo è l'*allossanfenilidrazone*.

```
      NH . CO
     /       \
   CO         C : N . NHC6H
     \       /
      NH . CO
```

E' una polvere gialla pochissimo solubile nell'acqua, nell'alcool e negli altri solventi. Fonde decomponendosi verso 300°; è solubile negli alcali e nei carbonati alcalini da cui riprecipita cogli acidi. Venne purificata lavandola a caldo coll'acqua eppoi coll'alcool.

Gr. 0,2347 di sostanza dettero gr. 0,4434 di anidride carbonica e gr. 0,0811 di acqua.

Gr. 0,1014 di sostanza dettero 21,6 cc. di azoto a 19° e 750 mm.

Calcolato: C = 51,72; H = 3,45; N = 24,14.

Trovato: C = 51,46; H = 3,84; N = 24,40 -- 23,80.

Il valore di 23 80 di azoto si riferisce al prodotto ottenuto a freddo, gli altri al prodotto ottenuto a caldo.

Non è impossibile che l'allossane formi prima col bisolfito di fenilidrazina, il composto di addizione come coi bisolfiti di altre basi [1] che deve essere molto solubile e che poi questo perda il gas solforoso formando l'idrazone. Fatto sta che il gas solforoso preserva la fenilidrazina dall'azione ossidante dell'allossane e in queste condizioni agisce normalmente.

II. Azione dell'idrazina sull'allossane.

L'idrazina e l'allossane in soluzione acquosa reagiscono principalmente nel senso della fenilidrazina, cioè si ha riduzione dell'allossane in allossantina mentre l'idrazina dà azoto

$$4C_4H_2N_2O_4 + N_2H_4 = 2C_8H_4N_4O_7 + 2H_2O + N_2$$

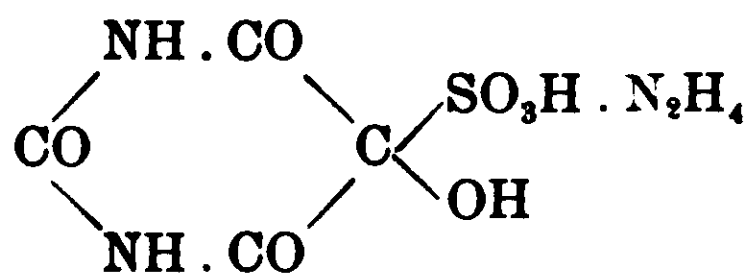
Nello stesso tempo però si forma come prodotto secondario

(1) Pellizzari, Gazz. chim. ital., XVIII pag. 329.

una sostanza bianca polverulenta insolubile che sembra essere lo idrazone dell'allossane.

Col bisolfito di idrazina si forma l'allossanbisolfito di idrazina che è un prodotto ben cristallizzato. Questo scaldato in soluzione acquosa perde il gas solforoso e dà quel solito prodotto insolubile che probabilmente è l'idrazone. A gr. 5 di allossana sciolta in poca acqua furono aggiunti gr. 1,5 di idrato d'idrazina diluito in poca acqua e saturato col gas solforoso.

Il giorno dopo si era separato l'*allossanbisolfito di idrazina*.

```
       NH . CO
      /       \   SO3H . N2H4
    CO          C<
      \       /   OH
       NH . CO
```

E' in bei cristalli incolori assai solubili nell'acqua. Cogli acidi si ha sviluppo di gas solforoso, allossane e sale d'idrazina. Gr. 0,500 di sostanza dettero dopo ossidazione con acido nitrico, gr. 0,4662 di solfato di bario.

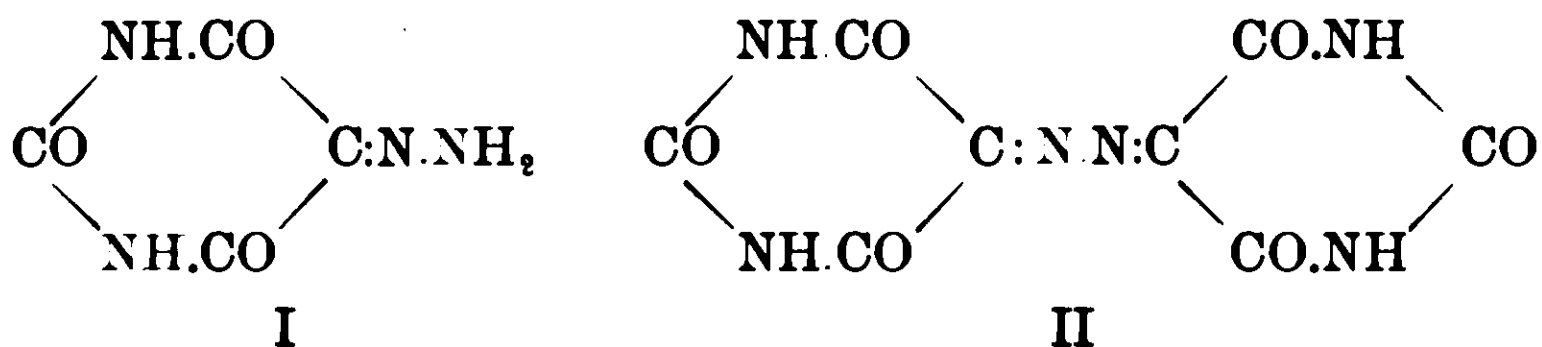
Calcolato: SO^3H^2 32,03; trovato: $SO^3H^2 = 32,12$.

Bollendo la soluzione acquosa dell'allossanbisolfito di idrazina o anche la soluzione dell'allossane col bisolfito di idrazina, si sviluppa gas solforoso e precipita una sostanza giallo-rosa quasi insolubile. Alla stessa sostanza si arriva facendo agire sull'allossane l'idrato di idrazina o anche i suoi sali e in questo caso si ha come reazione concomitante la formazione di allossantina o sviluppo di azoto.

Gr. 5 di allossane furono sciolti in acqua e vi si aggiunsero 2 cc. di soluzione di idrato di idrazina al 75 %. Avvenne a freddo una reazione abbastanza viva con sviluppo d'azoto mentre nel liquido si deponeva una sostanza solida più o meno rosea come si ha sempre coll'allossane. Questo precipitato era formato da due sostanze, una finissima insolubile e l'altra cristallizzata e solubile in acqua calda.

La separazione ci mostrò che la parte solubile è allossantina che fu identificata per le sue note reazioni.

La parte insolubile ha le proprietà di un idrazone: due potrebbero essere i prodotti di condensazione dell'allossane colla idrazina

```
    NH.CO                 NH.CO              CO.NH
   /     \               /     \            /     \
CO        C:N.NH2     CO        C:N.N:C             CO
   \     /               \     /            \     /
    NH.CO                 NH.CO              CO.NH
      I                              II
```

Impiegando specialmente un eccesso di allossane. più probabile parrebbe fa formazione del composto II. e la poca solubilità del prodotto, il suo carattere acido, la nessuna reazione ohe mostra coll'aldeide benzoica sarebbero in accordo con quella formula. Però l'analisi ripetuta molte volte ha dato sempre numeri concordanti colla formula I, e perciò a questa ci atteniamo non senza una certa riserva. La sostanza è leggermente rosea se ottenuta dall'idrato d'idrazina, è un po' più colorata quando proviene dall'allossanbisolfito d'idrazina, ma il colore è accidentale. E' una polvere sottile che fu purificata lavandola prima coll'acqua eppoi con acido cloridrico molto diluito.

Sulla lamina di platino brucia lasciando un abbondante residuo oarbonioso. E' solubile negli alcali e riprecipita cogli acidi. Riduce rapidamente il liquido Fehling e la soluzione ammoniacale di nitrato d'argento.

Gr. 0.2209 di sostanza dettero gr. 0,2506 di CO_2 e gr. 0,0554 di H_2O.

Gr. 0.118 di sostanza dettero 37 cc. di azoto a 23° e 756. mm.

Gr. 0.1247 di sostanza dettero 37.8 cc. di azoto a 19,5 e 755 mm.

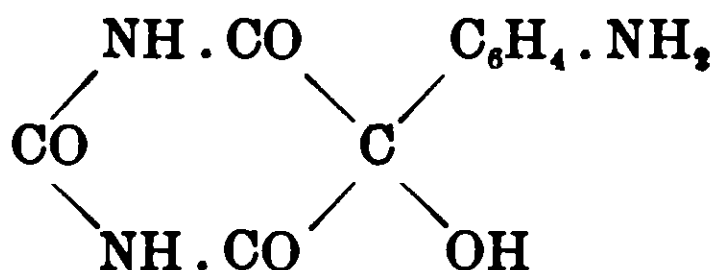
Gr. 0,1225 di sostanza dettero 37.6 cc. di azoto a 20° e 756 mm.

	trovato %	calc. per formula I	per form. II
C =	30,93	30,70	34.28
H =	2.78	2.56	1.42
N =	35,73 — 35.50 — 35.56	35,89	30,00

Facendo agire un eccesso di idrazina suil'allossane e a cai lo si ha pochissimo idrazone, molto sviluppo d'azoto e la riduzione dell'allossane si spinge fino all'acido dialurico. Invece dell'idrazina si può adoprare il cloridrato o il solfato ma allora bisogna operare a caldo e si hanno gli stessi resultati come coll'idrato di idrazina.

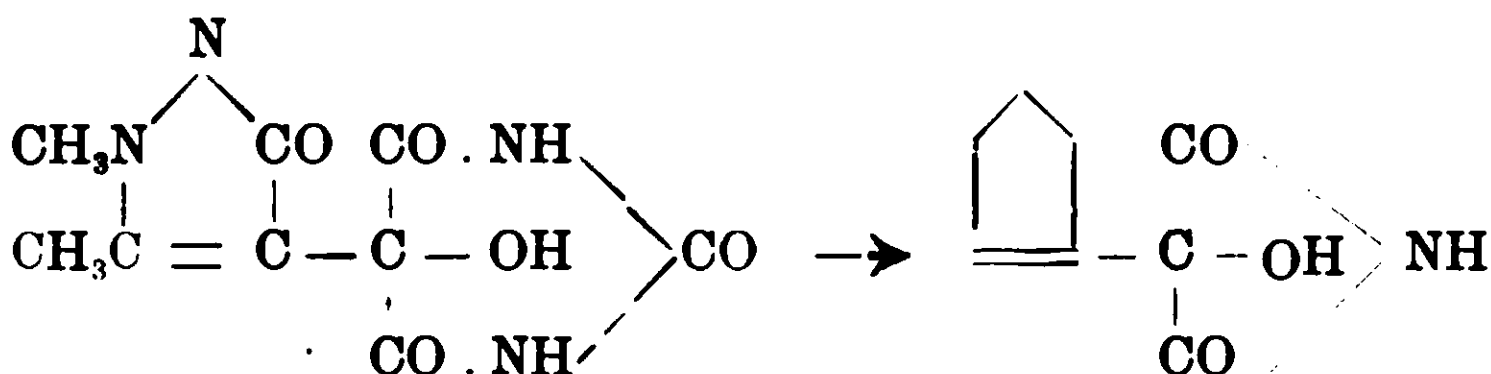
III. Prodotti di idrolisi del fenilmetilpirazolonallossane.

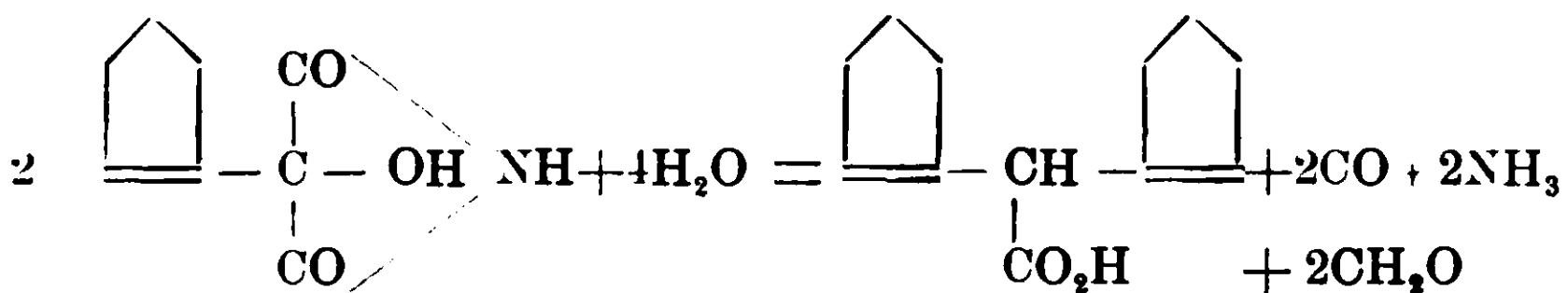
Uno di noi descrisse alcuni singolari composti che l'allossane forma con grande facilità colle basi aromatiche sia primarie, secondarie che terziarie (1). Per esempio l'anilina forma il composto

```
      NH . CO       C6H4 . NH2
     /       \     /
   CO          C
     \       /     \
      NH . CO       OH
```

e similmente la monometil-, la dimetilanilina ed altre basi. Fu dimostrato che l'attacco viene in posizione *para* rispetto all'amidogeno e fu provato che a freddo con potassa queste sostanze perdono anidride carbonica e ammoniaca per dare dei derivati della tartroimide.

Fu tralasciato uno studio più intenso sull'ulteriore idrolisi di questi prodotti, studiando invece i composti dell'allossane colle basi pirazoliche (2).

Coll'antipirina fu ottenuta l'antipirinallossane che con potassa a freddo elimina CO^2 e NH_3 e passa nella antipirintartroimide

```
          N
         / \
   CH3N     CO  CO . NH
     |      |    |      \                  /\         CO
   CH3C  =  C  — C — OH   >CO     —>      |  |           \
                 |      /                 |__|  — C — OH   > NH
                CO . NH                              |     /
                                                     CO
```

Questo prodotto bollito con acido cloridrico sviluppa anidride carbonica. ammoniaca e acido formico e forma l'acido biantipirinacetico.

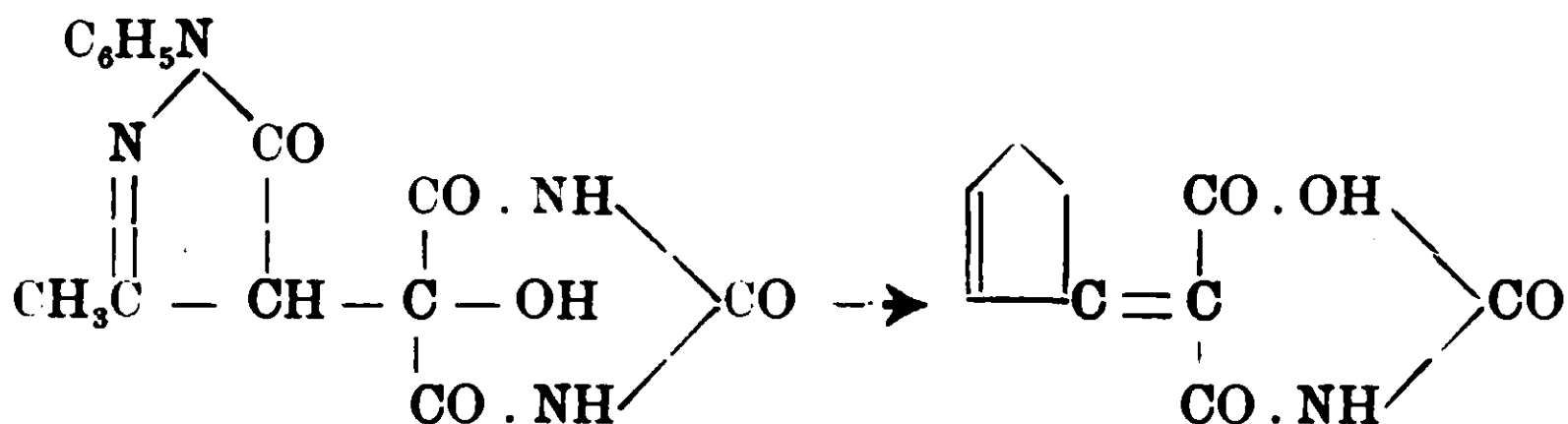
```
     /\        CO               /\              /\
    |  |       |   \           |  |            |  |
 2  |__|  — C — OH  NH + 4H2O = |__| — CH —    |__| + 2CO + 2NH3
              |    /                  |
              CO                      CO2H       + 2CH2O
```

e questo scaldato al punto di fusione perde anidride carbonica e dà la metilenbiantipirina che fu per conferma ottenuta dall'anti-

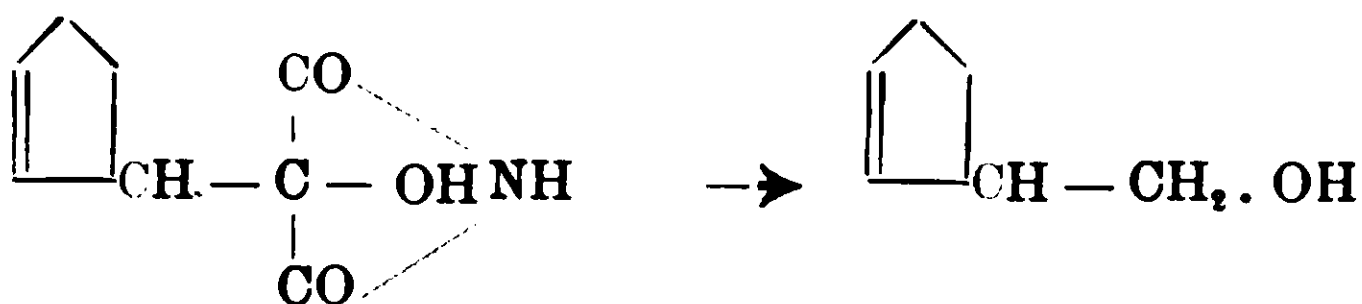
(1) Gazz. chim. ital., XVII, 409

(2) Gazz. chim. ital., XIX, 397.

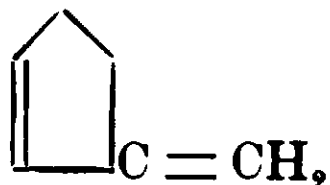
pirina e aldeide formica. Per il composto dell'allossane col fenilmetilpirazolone gli stessi trattamenti condussero a resultati un po' diversi.

Con acido cloridrico a caldo si elimina acqua e si forma la fenilmetilpirazolonmalonilurea

$$C_6H_5N \quad N \quad CO \quad CH_3C - CH - C(OH)(CO.NH)(CO.NH)>CO \longrightarrow C = C(CO.OH)(CO.NH)>CO$$

Con potassa a freddo si elimina come al solito anidride carbonica e ammoniaca e si forma il derivato della tartroimide. E da questa con potassa a caldo si ebbe un prodotto che si credè essere il fenilmetilmetossilpirazolone per eliminazione di anidride carbonica e ammoniaca.

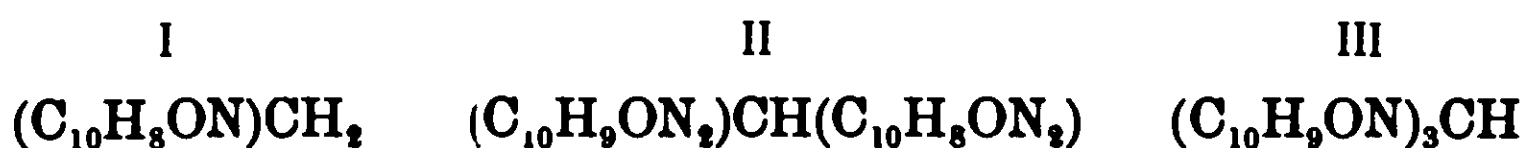
$$CH - C(OH)(CO)(CO) NH \longrightarrow CH - CH_2 . OH$$

Per questo supposto composto si ebbero dati analitici poco concordanti e non si potè dimostrare la presenza del gruppo alcoolico nè coll'anidride acetica; nè col cloruro di benzoile, nè coll'ossidazione.

Pure si credè alla sua esistenza per il modo di formazione e più che altro perchè scaldato da solo o anche in soluzione alcoolica dava un bel prodotto giallo che fu ottenuto per controllo anche dal fenilmetilpirazolone scaldato colla paraformaldeide e a cui si credè di poter assegnare la formula del fenilmetilmetilenpirazolone

$$C = CH_2$$

Qualche tempo dopo Fr. Stolz ([1]) per azione del tricloruro di fosforo sulla fenilformilidrazina e etere acetilacetico ottenne un

([1]) Journ. f, Prak. chemie, 1897, *55*, pag. 170.

prodotto in bei aghi gialli fs. 180° identico a quel supposto fenilmetilmetilenpirazolone e identico pure a un prodotto che Knorr [1] aveva ottenuto dal cloroformio e fenilmetilpirazolone colla potassa. Lo stesso prodotto ottenne anche con acido formico e fenilmetilpirazolone. Oltre la formula I proposta da uno di noi c'erano due formule II e III proposte da Knorr

I	II	III
$(C_{10}H_8ON)CH_2$	$(C_{10}H_9ON_2)CH(C_{10}H_8ON_2)$	$(C_{10}H_9ON)_3CH$

L'analisi non poteva servire a decidere perchè i valori calcolati sono quasi eguali, ma Stolz col peso molecolare decise per la formula II.

Una differenza di proprietà faceva notare lo Stolz e cioè che uno di noi aveva detto che quella sostanza gialla era insolubile in potassa mentre egli e Knorr l'avevano trovata solubile. Abbiamo constatato che in potassa concentrata è veramente insolubile mentre si scioglie bene in potassa assai diluita.

Dimostrato che il prodotto finale di demolizione del fenilmetilpirazolone non aveva la costituzione supposta, veniva a mancare la base principale per ammettere la formazione intermedia del fenilmetilmetossilpirazolone i cui dati analitici trovati erano poco rassicuranti, l'esistenza del metossile non potuta dimostrare, e le proprietà poco ben nette per la difficoltà di purificazione. Una accurata revisione su questo punto ci dimostrò che il prodotto ottenuto era una miscela di sostanze difficilmente separabili di incostante composizione concludendo per la non formazione del fenilmetilmetossilpirazolone.

Il nostro studio si era reso anche più interessante perchè nel frattempo i nostri composti dell'allossane colle basi aromatiche avevano acquistato applicazione per i brevetti presi dalla casa Böhringer und Söhne sui loro prodotti di idrolisi [2].

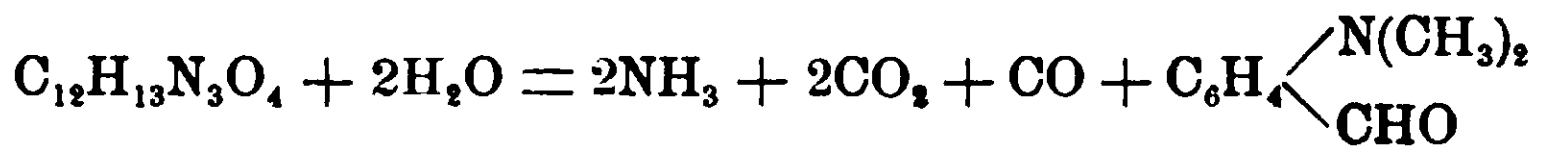
Per esempio dall'anilallossane con potassa a caldo ottennero il sale potassico e quindi l'acido p. amminofeniltartronico.

$$C_{10}H_9N_3O_4 + 4KOH = NH_2C_6H_4.C(OH):(CO_2K)_2 + 2NH_3 + CO_3K_2$$

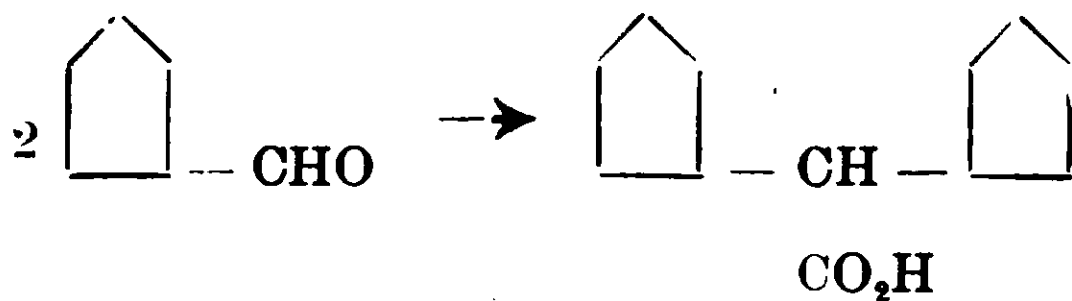
Più importante è l'idrolisi coll'acido solforico col quale otten-

(1) Liebig's Ann., 238, pag. 184.
(2) Central Blatt. 1900, I, 1114, II, 789.

nero tutta una serie p.aminobenzaldeide sostituite. Per esempio colla dimetilallossane ottennero la p.dimetilaminobenzaldeide

$$C_{12}H_{13}N_3O_4 + 2H_2O = 2NH_3 + 2CO_2 + CO + C_6H_4\begin{matrix} \diagup N(CH_3)_2 \\ \diagdown CHO \end{matrix}$$

Era interessante vedere se similmente si poteva arrivare ad aldeidi coi composti pirazolici.

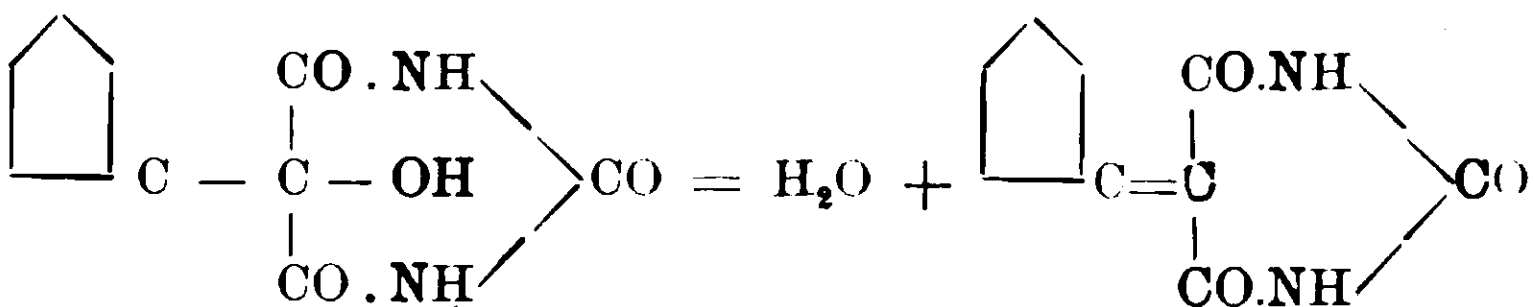
Per l'antipirinallossane con acido cloridrico o solforico la reazione si può diro che vada nello stesso senso perchè si sviluppa acido carbonico, ammoniaca e acido formico invece di ossido di carbonio, ma in luogo dell'aldeide si ha un composto dimero. ossia l'acido biantipirinacetico

$$2\,\bigcirc - CHO \rightarrow \bigcirc - \underset{CO_2H}{CH} - \bigcirc$$

Abbiamo ripetuta la reazione più volte e mai abbiamo potuto avere l'aldeide. Nessun dubbio quindi rimaneva sui prodotti di demolizione già descritti per l'antipirinallossane.

Per il fenilmetilpirazolonallossane le ricerche furono lunghe e minuziose.

Partendo sempre da gr. 1,58 di fenilmetilpirazolonallossane e 20 cc. di soluzione *N* di potassa furono fatte 10 prove sia a freddo come alla ebullizione per tempi differenti. poi saturando con acido acetico normale e il prodotto raccolto analizzato sia semplicemente lavato, sia cristallizzato dall'acetone. Si ebbero valori variabili nell'azoto fra 14 e 16,5 % e. valori nel carbonio fra 52,6 e 60 %. L'impossibilità di ottenere un prodotto ben caratterizzato rende improbabile la formazione del fenil-metil-metossilpirazolone ed anche del derivato tartronico.

Per azione dell'acido solforico non si ebbero resultati soddisfacenti quindi si ricorse all'idrolisi con acido cloridrico. Come era stato detto nella citata memoria il fenilmetilpirazolonallossane con acido solforico o cloridrico prima si scioglie eppoi perdendo acqua dà la fenilmetilpirazolonmalonilurea.

$$\bigcirc\, C - \begin{matrix} CO.NH \diagdown \\ | \\ C - OH \\ | \\ CO.NH \diagup \end{matrix} CO = H_2O + \bigcirc\, C = \begin{matrix} CO.NH \diagdown \\ | \\ C \\ | \\ CO.NH \diagup \end{matrix} CO$$

Il rendimento di questa sostanza è scarso perchè una parte della sostanza primitiva già si decompone, insistendo nell'ebullizione anche questo altro prodotto scompare decomponendosi.

Furono fatte 12 prove sempre con 10 gr. di sostanza 100 cc. di acido cloridrico ds. 1.12 e 100 cc. di acqua, facendo bollire a ricadere per tempi differenti.

Quando coll'ebullizione la fenilmetil-pirazolonmalonilurea che è color arancio è scomparsa si forma invece un precipitato bianco insolubile che poco aumenta col continuare dell'ebullizione, che rappresenta circa il 15°/$_0$ della sostanza primitiva e che è un cloridrato. Essa è difficilmente purificabile: la base liberata scaldata a 175-180° fonde formando li solito prodotto finale arancio fusibile a 180°. Questa sostanza non fu possibile identificarla. Separato questo cloridrato il liquido acido concentrato e trattato con fenilidrazina ci dette un prodotto che purificato dall'alcool è in lamine bianche fs. a 176° e che resultò essere ossalato di fenilidrazina.

Calcolato per $(C_6H_8N_2)_2C_2O_4H_4$: C = 54.9; H = 5.9; N = 18.3.
trovato: C = 54.55; H = 5.49; N = 18.60.

Per controllo fu preparato anche dall'acido ossalico e fenilidrazina. Se invece il liquido acido si concentra molto a b. m poi si aggiunge acetato sodico si separa una sostanza pastosa dalla quale riuscimmo a separare dei fenilmetilpirazolone, il quale cristallizzato lautamente da soluzione acquosa si ebbe anche in cristalli sottili riuniti a penna che contengono due molecole d'acqua.

Calcolato: H_2O 17,14; trovato: H_2O = 16.9 — 17,1.

Questi sono gli ultimi prodotti di demolizione del fenilmetilpirazolonallossane.

In tutte queste reazioni di idrolisi sia colla potassa sia coll'acido cloridrico non si ottenne mai una sostanza di reazione aldeidica e non si notò mai sviluppo di ossido di carbonio o di acido formico che avrebbero dovuto formarsi insieme all'aldeide.

Genova, R. Università, Istituto di chimica generale.

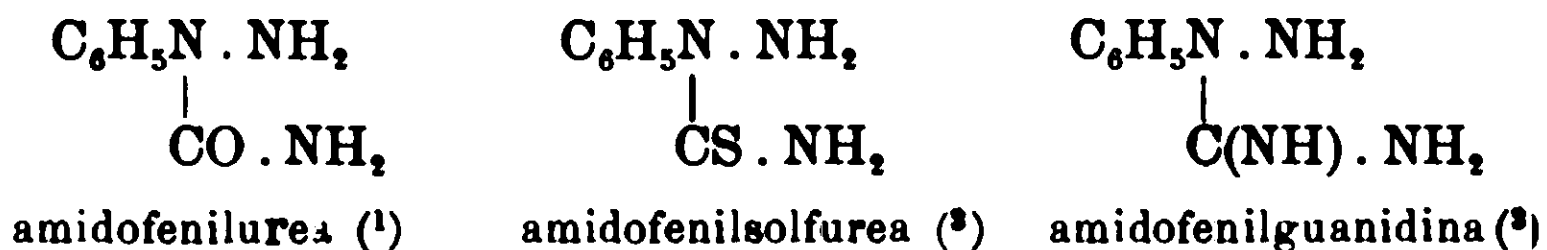
Derivati dell'idrazodicarbonamide e dell'urazolo.

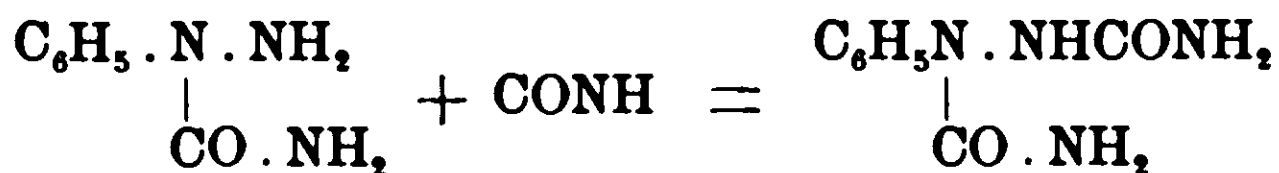
Nota di GUIDO PELLIZZARI.

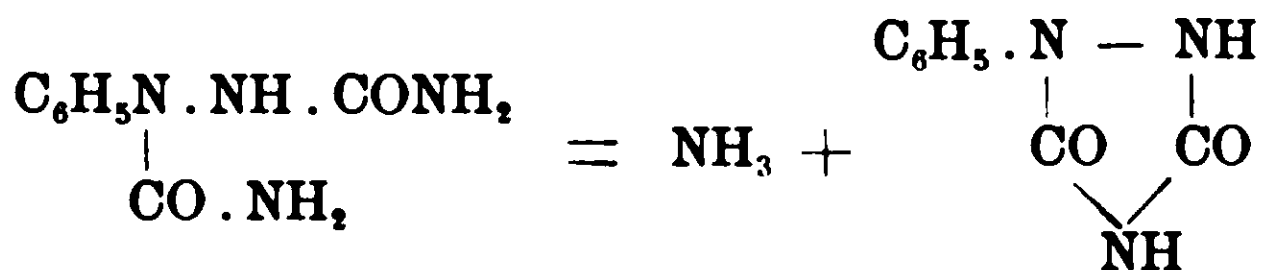
(Giunta il 18 giugno 1910).

Scopo di queste ricerche fu di ottenere dei derivati dell'idrazodicarbonamide, facendo agire un cianato o un solfocianato alcalino sui sali delle seguenti sostanze

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5N.NH_2 & C_6H_5N.NH_2 & C_6H_5N.NH_2 \\ | & | & | \\ CO.NH_2 & CS.NH_2 & C(NH).NH_2 \end{array}$$

amidofenilurea [1] amidofenilsolfurea [2] amidofenilguanidina [3]

Ottenuto, ad esempio, la fenilidrazodicarbonamide col cloridrato di amidofenilurea e cianato potassico,

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{array} + CONH = \begin{array}{c} C_6H_5N.NHCONH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{array}$$

per riscaldamento si è chiusa la catena, per eliminazione di ammoniaca, e si è ottenuto il fenilurazolo

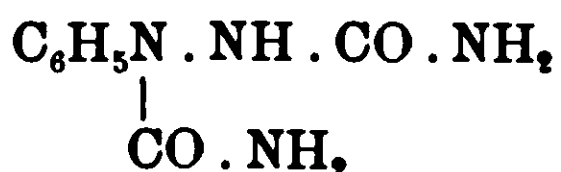
$$\begin{array}{c} C_6H_5N.NH.CONH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{array} = NH_3 + \begin{array}{c} C_6H_5.N - NH \\ | \quad\quad | \\ CO \quad CO \\ \diagdown \diagup \\ NH \end{array}$$

Analogamente avviene cogli altri prodotti, portando così un un nuovo contributo alla conoscenza dei derivati dell'idrazodicarbonamide e dei composti urazolici. Però soltanto una parte delle reazioni tentate sono riuscite.

I. — Ricerche coll'amidofenilurea
(Esperienze del dott L. Accame)

A gr. 3 di amidofenilurea o αfenilsemicarbazide, sciolti in 30 cc. di acqua furono aggiunti gr. 2 di cianato potassico e quindi acido acetico, poco a poco, fino a leggera reazione acida. Dopo qualche tempo si forma, come precipitato cristallino, la

(1) Busch e Walter, Berichte, *36*, p. 1359; Pellizzari, Gazz. chim. ital., *37*, p. 611.
(2) Gazz. chim. ital., *37*, I, p. 611.
(3) Gazz. chim. ital., *26*, II, p. 179.

Fenilidrazodicarbonamide

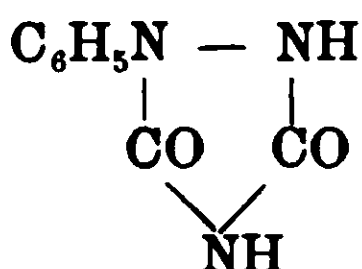
$$C_6H_5N . NH . CO . NH_2$$
$$|$$
$$CO . NH_2$$

Il prodotto raccolto dopo tre ore, lavato con acqua, fu cristallizzato dall'acqua bollente e si ebbe in cristallini bianchi piccolissimi che fondono decomponendosi a 221°.

Gr. 0,122 di sostanza dettero 29,6 cc. di azoto a 12°.5 e 753 mm.

Calcolato: N = 28,86; trovato %: N = 28,70.

E' poco solubile nell'acqua e nell'alcool e scaldato al suo punto di fusione dà il noto

Fenilurazolo

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5N & - & NH \\ | & & | \\ CO & & CO \\ & \diagdown \diagup & \\ & NH & \end{array}$$

Gr. 0,5 di fenilidrazodicarbonamide furono in tubo d'assaggio a bagno di acido solforico scaldati a 220° per un quarto d'ora.

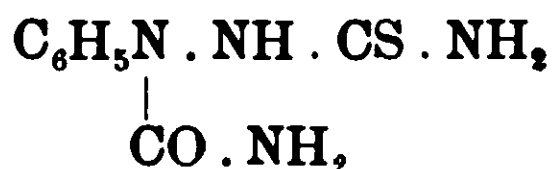
Il prodotto fu trattato a freddo con ammoniaca diluita in cui si sciolse quasi completamente. La soluzione filtrata e acidificata con acido cloridrico, dette il fenilurazolo che cristallizzato dall'acqua era in bei cristalli fus. a 262°.

Gr. 0,1658 di sostanza dettero 32.5 cc. di azoto a 9° e 759 mm.

Calcolato: N = 23,73; trovato %: N = 23,72.

Esso fu identificato per le proprietà descritte da Pinner [1] eppoi da altri.

Fenilidrazo-βtiodicarbonamide

$$C_6H_5N . NH . CS . NH_2$$
$$|$$
$$CO . NH_2$$

Gr. 10 di amidofenilurea furono sciolti in 50 cc. di alcool, si aggiunsero 5 cc. di acido cloridrico (ds. 1,19) eppoi gr. 5 di solfocianato ammonico. Mentre questo si scioglie si forma un precipitato di cloruro d'ammonio che fu separato per filtrazione e la soluzione fu fatta bollire a ricadere per tre ore.

[1] Ber., *20*. 2358.

Si forma così un precipitato bianco che fu raccolto, lavato prima coll'alcool eppoi coll'acqua a freddo e quindi cristallizzato dall'acqua bollente. La fenilidrazo-βtiodicarbonamide è in cristalli splendenti bianchi fusibili con decomposizione a 235°, discretamente solubile nell'acqua calda, poco nell'alcool.

Gr. 0,1316 di sostanza dettero 29,4 cc di azoto a 12° e 764 mm.

Gr. 0,2097 di sostanza ossidata dettero gr. 0,2369 di solfato baritico.

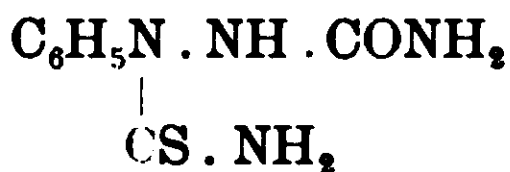
Calc. %: N = 26,66; S = 15,24; trov.: N = 26,90; S = 15,51.

Molte prove furono fatte riscaldando questo prodotto per eliminare ammoniaca allo scopo di ottenere un feniltiourazolo, ma si ebbero sempre sostanze resinose. Anche prove fatte con acido cloridrico concentrato che in casi simili aveva dato buoni resultati, non riuscirono nell'intento.

Ricerche coll'amidofenilsolfurea.

(Esperienze del dott. A. LARIA-BOTTE)

Fenilidrazo-αtiodicarbonamide

$$\begin{array}{l} C_6H_5N\,.\,NH\,.\,CONH_2 \\ \;| \\ CS\,.\,NH_2 \end{array}$$

Gr. 5 di amidofenilsolfurea, o αfenilsemitiocarbazide, furono sciolti in 300 cc. di acqua con 30 cc. di acido cloridrico normale. Si scaldò senza arrivare all'ebullizione, fino a completa soluzione della sostanza e quando il liquido era ancora tiepido si aggiunsero gr. 2.5 di cianato potassico sciolto in 20 cc. di acqua. Si notò subito un leggero svolgimento di gas e lentamente si depositò una sostanza polverulenta gialliccia che pesava gr. 3. Per concentrazione del liquido si ottenne ancora gr. 1 di sostanza.

Questo prodotto è la fenilidrazotiodicarbonamide mescolata ad un po o di amidofenilsolfurea inalterata che fu tolta con alcool caldo. Il prodotto così purificato si cristallizza dall'acqua bollente con un po' di carbone animale e si ottiene in cristalli lucenti fs. a 213° con decomposizione.

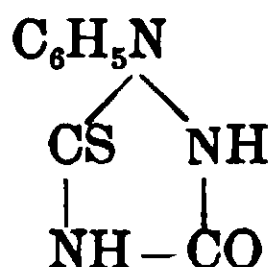
Gr. 0,1338 di sostanza ossidati coll'apparecchio Gasperini, dettero gr. 0,1517 di solfato baritico.

Gr. 0,119 di sostanza dettero 26.2 cc. d'azoto a 11° e 753 mm.

Calcolato: S. 15.23; N. 26,66; trovato: S. 15,52; N 26,39.

E' poco solubile nell'alcool, discretamente nell'acqua calda. Non reagisce coll'aldeide benzoica, non si scioglie nell'ammoniaca nè negli acidi diluiti. Questa sostanza è isomerica a quella precedentemente descritta.

1-Fenil-5-tiourazolo.

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5N & \\ \diagup & & \diagdown \\ CS & & NH \\ | & & | \\ NH & - & CO \end{array}$$

Gr. 3 di fenilidrazo-α-tiodicarbonamide furono scaldati in tubo d'assaggio a bagno di acido solforico.

A 190° comincia a fondere svolgendo ammoniaca, che aumentò arrivando a 210°, la qual temperatura fu mantenuta per mezz'ora. Rimase un liquido denso che solidificò col raffreddamento. Il prodotto fu sciolto in poca acqua ammoniacale, togliendo così anche le impurezze insolubili, quindi riprecipitato con acido cloridrico. La soluzione subito si fa lattescente, ma in seguito depone una sostanza cristallizzata in aghi che fu cristallizzata dall'acqua bollente. Si ottengono così piccolissimi cristalli bianchi giallicci fusibili a 227-230°. E' poco solubile nell'acqua e solubilissimo nell'alcool ed ha funzioni acide.

Gr. 0,1469 di sostanza dettero 26,3 cc. di azoto a 8° e 760 mm.

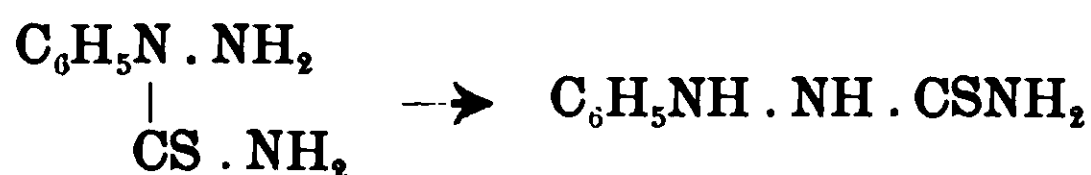
Gr. 0,1067 di sostanza dettero gr. 0,132 di solfato baritico.

Calcolato: N 21,76; S 16,58; trovato: N 21,74; S 16,98.

Si tentò di avere questo prodotto con urea e amidofenilsolfurea, ma si ottennero prodotti resinosi.

Trasformazione dell'amidofenilsolfurea in fenilsemitiocarbazide.

Nei tentativi fatti per ottenere la fenilidrazoditiodicarbonamide facendo bollire a ricadere una soluzione alcoolica di amidofenilsolfurea con solfocianato ammonico si ottenne un prodotto che non corrispondeva a quello cercato e che poi fu identificato per l'isomero dell'amidofenilsolfurea, cioè la feniltiosemicarbazide.

$$\begin{array}{c} C_6H_5N\,.\,NH_2 \\ | \\ CS\,.\,NH_2 \end{array} \longrightarrow C_6H_5NH\,.\,NH\,.\,CSNH_2$$

La trasformazione avviene indipendentemente dalla presenza del solfocianato ammonico e basta far bollire a ricadere per diverse ore la soluzione alcoolica della sostanza.

Gr. 4 di amidofenilsolfurea sciolti in 40 cc. di alcool furono fatti bollire a ricadere per 48 ore e dettero la feniltiosemicarbazide in bei cristalli prismatici fusibili a 200°. L'identificazione oltre che per le proprietà note fu fatta anche coll'analisi e col peso molecolare.

Gr. 0,2089 di sostanza dettero 44,2 cc. di azoto a 17°,7 e 760 mm.

Gr. 0.1492 di sostanza dettero 30,4 cc. di azoto a 8°,5 e 760.

Gr. 0,0965 di sostanza dettero gr. 0.1362 di solfato baritico.

Gr. 0,1490 di sostanza dettero gr. 0,2092 di solfato baritico.

Calcolato: N. 25.14; S. 19.14; trovato: N. 24.73 - 25,09; S. 19.38; 19,20.

Il peso molecolare fu determinato ebullioscopicamente in alcool e benchè non sia molto esatto pure fa escludere che si tratti di un polimero.

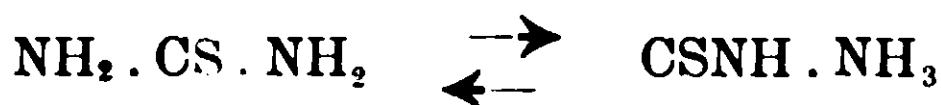
Gr. 0.9868 sostanza — gr. 35,44 alcool — 0,175 inalzamento.

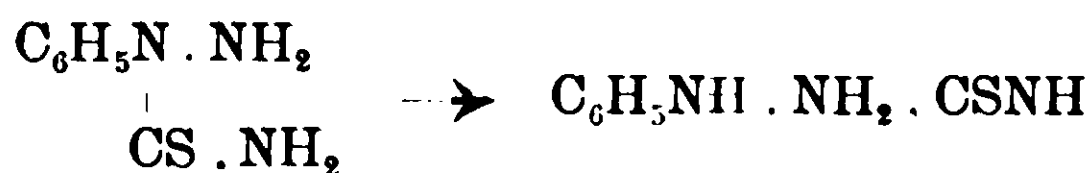
Calcolato: M 167; trovato: M 183.

Questa interessante trasformazione trova una logica spiegazione in questi fatti: Walker e Hambly ([1]) hanno dimostrato che l'urea scaldata a 100° in soluzione, si trasforma per il 2 % in cianato d'ammonio.

$$NH_2 . CO . NH_2 \rightleftarrows CONH . NH_3$$

Analogamente il solfocianato ammonico scaldato si trasforma parzialmente in solfurea e questa al suo punto di fusione rigenera per buona parte il solfocianato ammonico ([2]). La reazione anche qui è espressa con un equilibrio.

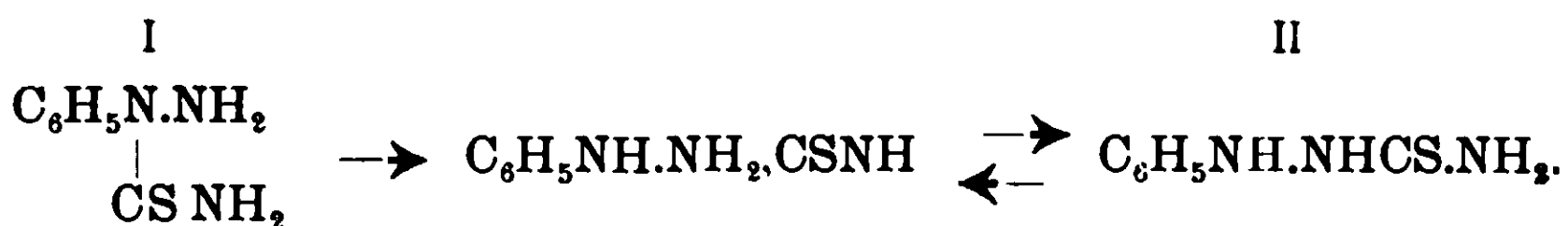
$$NH_2 . CS . NH_2 \rightleftarrows CSNH . NH_3$$

Ora l'amidofenilsolfurea che è un derivato della solfurea darà pure a caldo del solfocianato di fenilidrazina.

$$\begin{array}{c} C_6H_5N . NH_2 \\ | \\ CS . NH_2 \end{array} \rightarrow C_6H_5NH . NH_2 . CSNH$$

([1]) Chem. Socy. t. 67, pg. 746.

([2]) Journ. f. prak. Chem., *212*, p. 316.

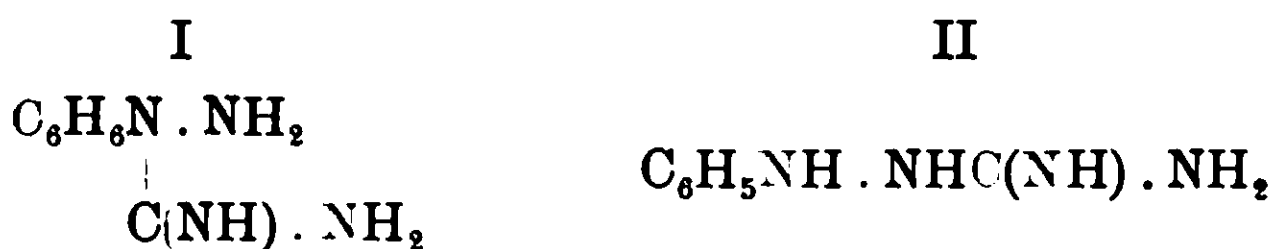
Ma qui l'equilibrio non può stabilirsi perchè il solfocianato di fenilidrazina scaldato passa in fenilsemitiocarbazide: infatti è così che Fischer l'ha preparata (1).

Mano a mano quindi che si forma il solfocianato di fenilidrazina questo passa in fenilsemitiocarbazide e quindi si arriva alla trasformazione completa o meglio all'equilibrio delle feniltiosemicarbazide e solfocianato di fenilidrazina.

$$\overset{\text{I}}{\begin{array}{l} C_6H_5N.NH_2 \\ \ | \\ CS\,NH_2 \end{array}} \longrightarrow C_6H_5NH.NH_2.CSNH \rightleftarrows \overset{\text{II}}{C_6H_5NH.NHCS.NH_2}.$$

Siamo infatti riusciti ad avere coll'alcool madre la nota colorazione rossa dell'acido solfocianico col cloruro ferrico, colorazione che sbattendo con etere passò in questo solvente.

Bromidrati di amidofenilguanidina e fenilamidoguanidina.

La preparazione di un sale di amidofenilguanidina secondo il metodo da me descritto (2) è assai lunga Esso consiste nel fare agire la cianamide sul cloridrato di fenilidrazina. Si formano contemporaneamente i cloridrati delle due guanidine sostituite.

$$\overset{\text{I}}{\begin{array}{l} C_6H_6N\,.\,NH_2 \\ \ | \\ C(NH)\,.\,NH_2 \end{array}} \qquad \overset{\text{II}}{C_6H_5NH\,.\,NHC(NH)\,.\,NH_2}$$

Il cloridrato della fenilamidoguanidina (II) è poco solubile e si separa facilmente, ma quello dell'amidofenilguanidina (I) è solubilissimo e rimane come siroppo nelle acque madri colle impurezze. Bisogna trasformarlo coll'aldeide benzoica in benzilidendeerivato; il quale come cloridrato è pure solubilissimo. Aggiungendo nitrato potassico si separa il nitrato che è poco solubile e da questo facendo bollire il liquido leggermente acido, per idrolisi, si scaccia l'aldeide benzoica e si arriva finalmente al nitrato di amidofenilguanidina.

Son riuscito ora più rapidamente facendo agire la cianamide sul bromidrato di fenilidrazina. I bromidrati dei due prodotti isomerici si possono separare per cristallizzazione.

(1) Ann. der chemie, *212*, pag. 316.
(2) Gazz. chim. ital., *26*, II, pag. 179.

Gr. 30 di cianamide e gr. 120 di bromldrato di fenilidrazina furono sciolti in 500 co. di alcool e fatta bollire la soluzione per 12 ore a ricadere. Poi si distilla la maggior parte dell'alcool, si mette il liquido in un bicchiere, si aggiunge acqua e poco acido bromidrico e a b. m. si finisce di scacciare l'alcool. Cristallizzando frazionatamente si depone prima abbondantemente il bromidrato di fenilamidoguanidina in cristalli aghiformi rossastri non trasparenti poi si hanno cristallizzazioni miste di questi aghi oon altri cristalli, talvolta grossi, in tavole esagonali trasparenti di bromidrato di amidofenilguanidina. Nelle ultime porzioni si ottiene quasi esclusivamente questi cristalli molto riconoscibili.

Le porzioni che contengono principalmente i cristalli aciculari di bromidrato di fenilamidoguanidina si ricristallizzano dall'acqua con qualche goccia di acido bromidrico, le porzioni che contengono invece i cristalli trasparenti di bromidrato di amidofenilguanidina in abbondanza, si cristallizzano dall'alcool e così si ottengono puri i due prodotti.

Bromidrato di fenilamidoguanidina cristallizzato ripetutamente dall'acqua bromidrica è in aghetti leggermente colorati fusibili a 210°.

Gr. 0,085 di sostanza dettero 18 cc. di azoto a 23° e 760 mm.

Gr. 0,2304 di sostanza dettero col metodo di Volhard gr. 0,759 di bromo.

Calcolato: N 24,24: Br 31,61; trovato: N = 24,41; Br = 34,32.

Bromidrato di amidofenilguanidina. E' in cristalli incolori trasparenti spesso a forma di tavole esagonali e fonde a 219°.

Gr. 0,2082 di sostanza dettero 14 cc. di azoto a 18. e 760 mm.

Gr. 0,2998 di sostanza contenevano gr. 0,1055 di bromo.

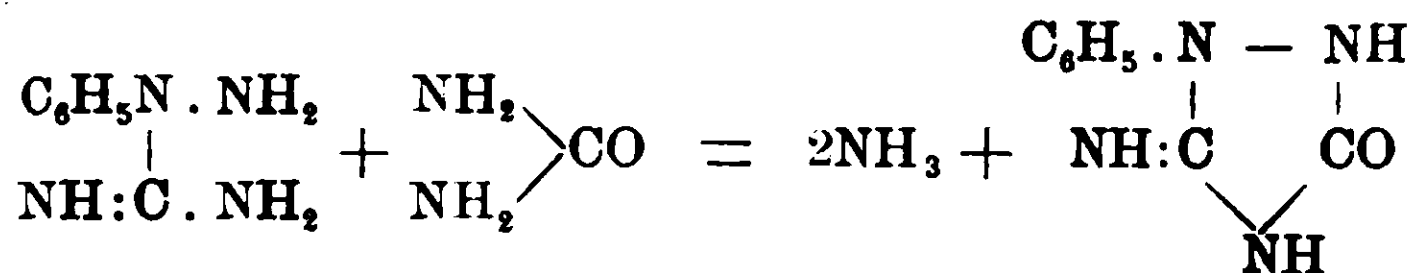
Calcolato: N 24,24; Br 34,61; trovato: N = 24,78; Br = 35,10.

Questo sale è più solubile nell'acqua del suo isomero e meno nell'alcool (¹).

1 Fenil-5 imidurazolo. Su questo bromidrato di amidofenilguanidina fu fatto agire il cianato e il solfocianato potassico, senza riuscire ad avere nessun composto: anche colla cianamide non si ebbe l'introduzione di un secondo gruppo guanidico.

(¹) Per gli altri sali della fenilamidoguanidina vedi Gazz. chim. ital., *21*, I, 330 e *26*, II, 192; e per quelli dell'amidofenilguanidina vedi Gazz chim. ital., *26*, II, 179.

Dalla fusione con urea si ebbe miglior resultato ottenendo l'1-fenil-5-imidurazolo

$$\begin{matrix} C_6H_5N.NH_2 \\ | \\ NH:C.NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>CO = 2NH_3 + \begin{matrix} C_6H_5.N - NH \\ | \quad\quad | \\ NH:C \quad\quad CO \\ \diagdown\diagup \\ NH \end{matrix}$$

Questo composto è isomero all'1 fenil-3 imidurazolo ottenuto analogamente per azione dell'urea sul cloridrato di fenilamidoguanidina.

Gr. 10 di bromidrato di amidofenilurea mescolati intimamente con gr. 10 di urea furono scaldati a bagno di acido solforico. A 150° si ebbe un liquido omogeneo giallo bruno che svolgeva ammoniaca. Aumentando la temperatura la reazione si fece più viva: si arrivò fino a 200° e si mantenne questa temperatura per mezz'ora. Alla fine il liquido si era fatto torbo e per raffreddamento solidificò.

La massa si fece bollire con 150 cc. di acqua e si separò poca sostanza polverulenta insolubile e non fusibile a 300°, che fu trascurata. Dalla soluzione si ebbe un prodotto, che ricristallizzato diverse volte decolorando con carbone animale, si presenta in bei aghi lucenti, lunghi, rigidi, fusibili con decomposizione a 272-273°. Questo prodotto è l'*1-fenil-5-imidurazolo.*

gr. 0,1784 di sostanza dettero 49,6 di azoto a 22°,6 e 756 mm.

Calcolato: N 13,8; trovato: N = 13,91.

E' discretamente solubile nell'acqua e meno nell'alcool. Si scioglie nell'ammoniaca e precipita lentamente saturando con acido acetico: è pure solubile facilmente nell'acido cloridrico diluito, mostrando così il carattere basico e quello acido come il suo isomero. Dall'acque madri della reazione si ricava anche una sostanza più solubile e fusibile malamente verso 235-240° che fu trascurata. Siccome all'isomero 1-fenil-3-imidourazolo, già altra volta descritto, (1) era stato dato il punto di fusione 272° si fecero delle prove di confronto con i due prodotti. Rifacendo il punto di fusione nelle stesse condizioni e collo stesso termometro si ebbe per l'1-fenil-3-imidourazolo 263-269° e per l'1-fenil-5-imidurazolo 272-273°. La cri-

(1) Gazz. chim. ital., 31, I, 490.

stallizzazione è differente perchè quest'ultimo è in aghi rigidi lucenti, mentre l'altro è in aghi capillari flessibili. Per assicurarsi della differenza fu determinata la solubilità dei due isomeri.

10 cc. di soluzione satura a 23° di 1-fenil-4-imidourazolo contenevano disciolti gr. 0,0355 di sostanza.

10 cc. di soluzione satura a 23° di 1-fenil-5-imidourazolo contenevano disciolti gr. 0,0068.

Siccome lo stesso 1-fenil-3-imidurazolo era stato anche ottenuto dal fenilgusnazolo colla potassa per trasformazione di un gruppo carboimide in carbonile, si fece anche di questo preparato la solubilità.

Gr. 10 di soluzione satura a 23° contenevano gr. 0,0061 di sostanza.

Come si vede il composto ora ottenuto è circa cinque volte più solubile del suo isomero.

Istituto di chimica generale, Genova, R. Università

Ricerche sulla stricnina e brucina.

Nota di R. CIUSA e G. SCAGLIARINI.

(*Giunta il 22 giugno 1910*).

Come hanno reso assai probabile le interessanti ricerche di Herman Leuchs sull'ossidazione della stricnina e brucina, nella molecola di questi due alcaloidi dovrebbe esser presente un doppio legame, che, nell'ossidazione dovrebbe dar origine ai due carbossili dell'acido stricninonico e brucinonico.

$$X\langle\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix} \longrightarrow X\langle\begin{matrix}COOH\\ \\ COOH\end{matrix}$$

Uno di noi (Ciusa) ha già da un certo tempo intrapreso delle ricerche su questi alcaloidi, ed ora per prender data comunichiamo i risultati ottenuti nello studio dell'azione del bromo sulla stricnina; ricerche intraprese appunto allo scopo di riconoscere la natura del doppio legame.

Il bromo è stato fatto agire sinora in soluzione acquosa sulla

soluzione acquosa del bromidrato di stricnina da H. Beckurts (1) e da Léon Martin (2). Per azione di una mol. di bromo su una mol. del bromidrato questi Autori ottenero sempre una monobromostricnina $C_{21}H_{21}O_2N_2Br$ fondente a 222° dalla quale non si riesce ad eliminare in alcun modo acido bromidrico. Per azione successiva di un'altra mol. di bromo Martin (l. c.) ottenne una bibromostricnina $C_{21}H_{20}O_2N_2Br_2$ fondente a 130-131° e i due perbromuri $C_{21}H_{21}O_2N_2Br . HBr . Br$, $C_{21}H_{20}O_2N_2Br_2 . HBr . Br$ corrispondenti rispettivamente alla mono-, ed alla bibromostricnina.

Anche Beckurts (l. c.) ottiene per azione di due mol. di bromo una sostanza fondente a 230° alla quale assegna la formula $C_{21}H_{20}O_2N_2Br_2$ e che per riscaldamento con acqua svolge HBr e si trasforma in una base $C_{21}H_{20}O_2N_2Br$ che fonde a 216°. Questa base non fu però studiata ulteriormente, nè, secondo noi, è stata ottenuta allo stato puro; perchè vien descritta come una sostanza che facilmente si resinifica: molto facilmente si tratta della monobromostricnica fondente a 222° e quindi la sostanza bibromurata fondente a 230° deve essere considerata come un bibromuro di stricnina $C_{21}H_{22}O_2N_2Br_2$.

Finalmente Löbisch e Schop (3) ottennero per azione del bromo in acido solforico concentrato sulla stricnina sciolta parimenti in acido solforico conc. una monobromostricnina differente da quella fondente a 222° e che dà con acido solforico e bicromato potassico una colorazione bleu differente dalla colorazione caratteristica che dà nelle stesse condizioni la stricnina. Inoltre per riscaldamento sotto pressione di questa β-monobromostricnina con potassa alcoolica si avrebbe separazione di bromuro potassico e formazione di una nuova base (4).

Nelle nostre esperienze abbiamo fatto agire il bromo sulla stricnina sciolta in acido acetico glaciale. In questa maniera si ottiene un bibromuro $C_{21}H_{22}O_2N_2Br_2$ che esiste in due modificazioni.

(1) Berichte, *18* (1885) 1235; Central Blatt *1890*, 2°, 60; Arch. der Pharm., *243*, 493 (1905).

(2) Bulletin, *1904*; 386.

(3) Monatsheft *6*. 855 (1885).

(4) E' nostra intenzione di intraprendere lo studio di questa β-monobromostricnina e della base che si ottiene per azione della potassa alcoolica, studio che L. e S. non continuarono.

La prima più solubile fondente a 122° per cristallizzazione successiva dall'alcool ed anche per fusione si trasforma nella modificazione stabile fondente a 260°. Anche la forma cristallina è assai differente: la prima modificazione cristallizza in aghi incolori riuniti a rosetta; la seconda forma degli splendidi cristalli monoclini.

Questo bibromuro già in soluzione alcoolica, o meglio per ebollizione con acqua si trasforma in una sostanza isomera solubile in acqua a caldo, e che però deve essere considerata come il bromidrato della monobromostricnina fondente a 222°; se si tratta infatti questa nuova sostanza in soluzione acquosa con potassa, ammoniaca o acetato sodico si ottiene la monobromostricnina fondente a 222°, già ottenuta da Beckurts e da Martin (l. c.). Una prova fatta per vedere se era possibile ottenere un'ulteriore eliminazione di HBr dalla monobromostricnina suddetta mediante la potassa alcoolica ci ha dato risultato negativo.

La monobromostricnina sciolta in acido acetico glaciale è capace alla sua volta di addizionare bromo: come prodotto principale si ottiene però per successiva cristallizzazione dall'alcool metilico una magnifica sostanza cristallina giallo-arancio contenente sei atomi di bromo e che ha il carattere di un perbromuro e che risponde alla formula $C_{21}H_{22}O_2N_2Br_6 \cdot H_2O$. Molto probabilmente si tratta di un perbromuro del bromidrato della monobromostricnina, $C_{21}H_{21}O_2N_2Br \cdot HBr \cdot Br_4H_2O$.

Come prodotti secondari siamo riusciti ad isolare una sostanza cristallina con quattro atomi di bromo, che noi riteniamo sia il bromidrato del bibromuro della monobromostricnina, $C_{21}H_{21}O_2N_2Br \cdot Br_2 \cdot HBr$ ed una seconda sostanza che all'analisi dà dei numeri corrispondenti a quelli richiesti dal bibromuro della monobromostricnina.

Mentre la stricnina e la monobromostricnina in soluzione acida per acido solforico diluito riducono immediatamante il permanganato, il bibromuro della stricnina ed il bibromuro della monobromostricnina lo riducono solamente dopo un certo tempo [1].

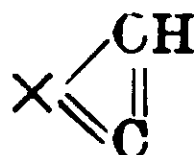
Della monobromostricnina o dei due bibromuri abbiamo stu-

[1] E' noto che per le sostanze basiche primarie, secondarie e terziarie la prova al permanganato di Baeyer non può farsi in soluzione alcalina. Per le basi primarie e secondarie conviene prepararne il benzolsolfoderivato, per le terziarie bisogna operare in soluzione acida.

diato anche l'azione fisiologica: su ciò verrà riferito in una prossima Nota.

La monobromostricnina e i due bibromuri della stricnina non reagiscono nè coll'idrossilamina, nè colla *p*-nitrofenilidrazina.

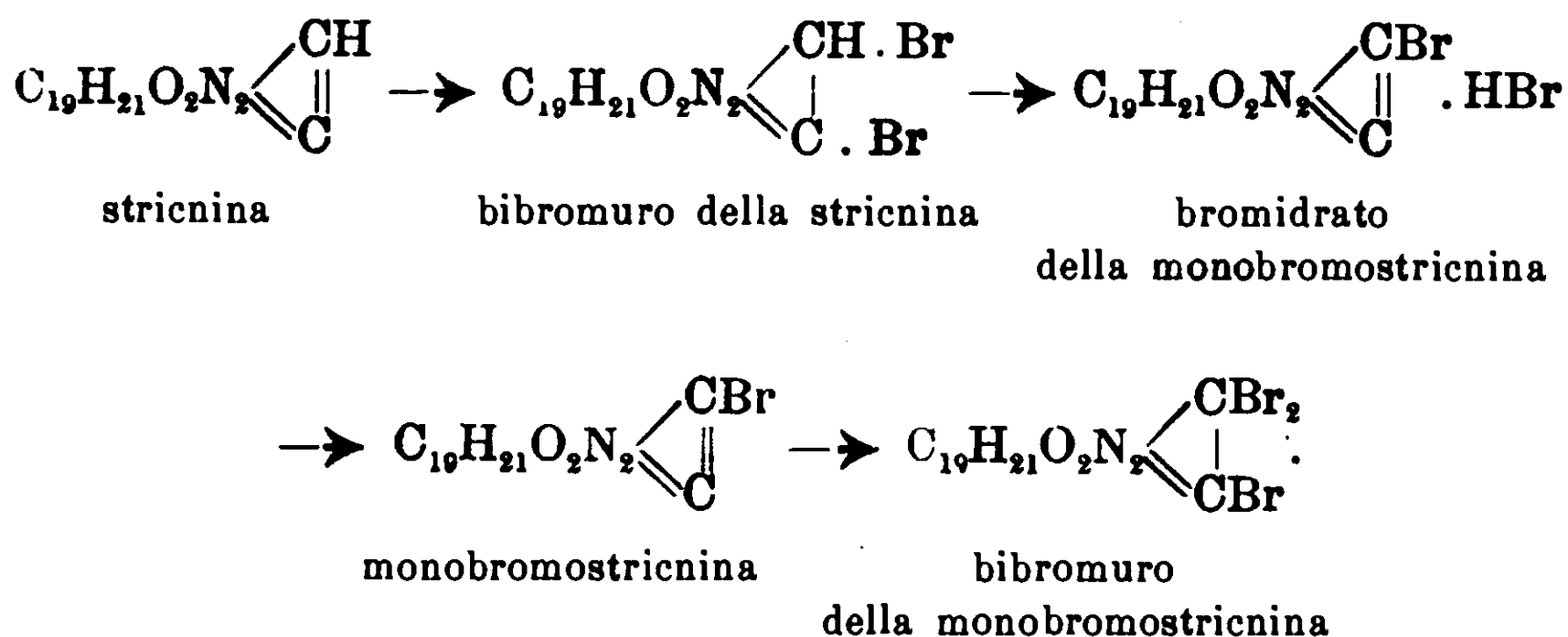
Il contegno della stricnina col bromo da noi trovato può interpretarsi ammettendo che nella molecola di questo alcaloide esista un doppio legame del tipo:

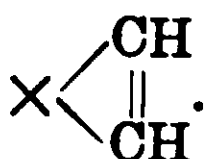
$$X\Big\langle\begin{matrix}CH\\ \|\\ C\end{matrix}$$

sicchè l'azione del bromo e le trasformazioni delle sostanze ottenute possono essere intese collo schema seguente:

$$C_{19}H_{21}O_2N_2\Big\langle\begin{matrix}CH\\ \|\\ C\end{matrix} \longrightarrow C_{19}H_{21}O_2N_2\Big\langle\begin{matrix}CH.Br\\ |\\ C.Br\end{matrix} \longrightarrow C_{19}H_{21}O_2N_2\Big\langle\begin{matrix}CBr\\ \|\\ C\end{matrix}.HBr$$

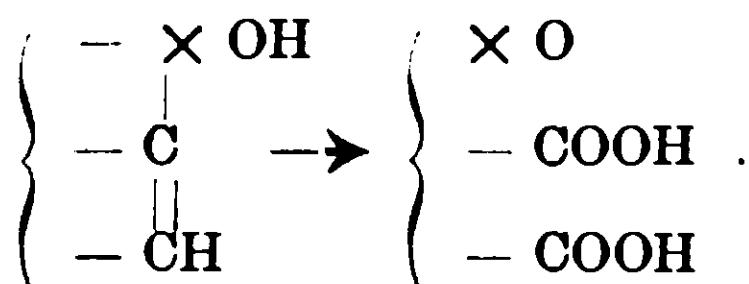
stricnina — bibromuro della stricnina — bromidrato della monobromostricnina

$$\longrightarrow C_{19}H_{21}O_2N_2\Big\langle\begin{matrix}CBr\\ \|\\ C\end{matrix} \longrightarrow C_{19}H_{21}O_2N_2\Big\langle\begin{matrix}CBr_2\\ |\\ CBr\end{matrix}.$$

monobromostricnina — bibromuro della monobromostricnina

Ciò sta alquanto in contraddizione con quanto ammette Hermann Leuchs (l. c), secondo il quale nella stricnina si dovrebbe trovare un doppio legame:

$$X\Big\langle\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}.$$

Bisogna osservare che l'acido stricninonico è chetonico: Hermann Leuchs ammette che anche la stricnina (e brucina) sia chetonica; ma che la funzione chetonica non si possa manifestare per impedimenti sterici. A noi pare invece che la funzione chetonica si formi nell'acido brucinonico e stricninonico contemporaneamente all'ossidazione, e che la funzione del secondo atomo di ossigeno nella molecola dei due alcaloidi non sia quindi ancora con sicurezza chiarita: non bisogna dimenticare che tutte le volte che nei prodotti di trasformazione della stricnina e brucina compare la funzione chetonica, sparisce contemporaneamente la tossicità, ciò che fa pensare che avvenga una modificazione profonda nella struttura.

Potrebbe ammettersi che nei due alcaloidi il secondo atomo d'ossigeno si trovi sotto forma di idrossile come si può dedurre dalle esperienze di Schützenberger (1) e G. Minunni (2). e l'ossidazione avvenga allora secondo lo schema:

$$\left\{\begin{array}{l} -\times OH \\ \quad | \\ -C \\ \quad \| \\ -CH \end{array}\right. \longrightarrow \left\{\begin{array}{l} \times O \\ -COOH \\ -COOH \end{array}\right. .$$

Ad ogni modo Hermann Leuchs continua le sue ricerche ed anche noi abbiamo in corso delle ricerche in proposito e ci riserviamo di tornare quanto prima sull'argomento.

PARTE SPERIMENTALE.

10 gr. di stricnina si sciolgono in 200 ccm. di acido acetico glaciale ed alla soluzione, mantenuta fredda con acqua si aggiunge, agitando continuamente, bromo finchè ne viene assorbito: si separa una sostanza giallognola, che si secca su potassa e si cristallizza dall'alcool. È bene adoperare un eccesso di alcool: per raffreddamento e meglio per evaporazione di una parte del solvente si separano degli splendidi aghi incolori a rosetta fondenti a 122° (3):

gr. 0,1828 di sostanza diedero gr. 0,1404 di AgBr
» 0,1212 » » » 0,0936 » »
» 0,2036 » » 10,3 ccm. di azoto misurati a 23° e 776 mm.

$C_{21}H_{22}O_2N_2Br_2$ Calcolato Br 32,38 ; N 5,70
Trovato » 32,69; 32,86; » 5,69

Questa prima modificazione del bibromuro della stricnina, che dà una colorazione violetta con acido solforico e bicromato po-

(1) C. r. 47,233.
(2) G. Minunni e G. Ortoleva, Gazz. Ch. It., *30*, 1°.
(3) Assieme a questa sostanza si separa, se non si ha cura di seccare a lungo il prodotto grezzo della reazione su potassa una sostanza giallognola, avente carattere di perbromuro, e che all'analisi dimostra contenere tre atomi di bromo:

gr. 0,1306 di sostanza fornirono gr. 0,1297 di AgBr; gr. 0,2009 fornirono 9 ccm. N ($t = 17$ $p = 761$ mm.).

$C_{21}H_{22}O_2N_2Br_3$ Calc. Br 41,81 ; Trovato 42,26 Calc. N 4,89 ; Trovato 5,22

tassico quando però si lasci la soluzione in acido solforico a sè per alcuni minuti (5-10 minuti) prima di aggiungere il bicromato, si trasforma al momento della fusione nella forma più stabile: dopo i 122° solidifica un'altra volta, e fonde poi a 260°. Si trasforma anche per ricristallizzazione dall'alcool, specialmente se si cerca di farla cristallizzare da soluzioni diluite. Qualche volta non si riesce ad ottenere la forma fondente a 122°, ma si ottiene già alla prima cristallizzazione la forma fondente a 260°. Questa modificazione più stabile forma dei cristalli grossi incolori sfenoidali solubili a caldo in alcool ed in acido acetico glaciale, poco solubili a freddo quasi insolubili in tutti gli altri solventi.

gr. 0,1612 di sostanza diedero gr. 0,2980 di CO_2 e gr. 0,0748 di H_2O
» 0,1620 » » 8,4 ccm. di N. a 16° e 748 mm.
» 0,1778 » » gr. 0,1366 di AgBr
» 0,2002 » » » 0,1510 » »

$C_{21}H_{22}O_2N_2Br_2$ Calcolato C 51,01; H 4,45; N 5,69; Br 32,38
Trovato « 50,42: » 5,15; » 5,94; » 32,57; 32,10

Se si fa bollire con acqua questo bibromuro a poco a poco vi si scioglie, e per raffreddamento cristallizza una sostanza sotto forma di aghi uniti a rosetta, e che all'analisi fornisce dei numeri corrispondenti a quelli di un bromidrato di una monobromostricnina:

gr. 0.1704 di sostanza diedero gr. 0,1318 di AgBr
» 0.1419 » » » 0,1078 » »
» 0.1524 » » 7,3 ccm. di N misurati a 11° e 767 mm.

$C_{21}H_{21}O_2N_2Br . HBr$ Calcolato Br 32.38; N 5,69
Trovato » 32,90; 32,40 » 5,81

Per aggiunta di potassa alla soluzione acquosa del bromidrato si separa una base che cristallizzata dall'alcool acquoso si ottiene sotto forma di aghetti sottilissimi, incolori fondenti esattamenie a 222°-223° e che è identica alla monobromostricnina già preparata da Beckurts e Martin (l. c.):

gr. 0,1500 di sostanza diedero gr. 0,0702 di AgBr
» 0.1870 » » » 0,0862 » »
» 0,1654 » » 10 ccm. di N misurati a 13° e 749 mm.

$C_{21}H_{21}O_2N_2Br$ Calcolato Br 19,37; N 6,78
Trovato » 19,91; 19,61, » 7,00

La monobromostricnina bollita con potassa alcolica, o scal-

data in tubo chiuso con potassa alcolica, non dà bromuro potassico. Con cloranile in soluzione etereo-alcoolica dà una colorazione violetta. Con acido solforico concentrato e bicromato potassico dà una colorazione fugace rosso violetta.

La monobromostricnina trattata col bromo analogamente alla stricnina libera dà un precipitato cristallino giallo-rosso. Per cristallizzazione dall'alcool metilico di questo precipitato si ottiene una magnifica sostanza sotto forma di aghetti giallo-oro. All'analisi questa sostanza fornisce dei numeri che concordano con quelli richiesti da un perbromuro $C_{21}H_{22}O_2N_2Br_6$ H_2O:

gr. 0,1378 di sostanza diedero gr. 0,1556 di CO_2 e gr. 0,0312 di H_2O
» 0,1502 » » 4,70 ccm. di N misurati a 12° e 765 m.
» 0,1698 » » gr. 0,2292 di AgBr.
» 0,1405 » » » 0,1911 » »

$C_{21}H_{22}O_2N_2Br_6 . H_2O$ Calcolato C 30,33; H 2,51; N 3,37; Br 57,76
Trovato » 30,08; » 2,52; » 3,74; » 57,44; 57,88

Questa sostanza annerisce a 200° perdendo fromo, e non fonde: è solubile a caldo in alcool metilico, in acido acetico ed in cloroformio; dà con acido solforico e bicromato potassico una colorazione rossa che passa subito al verde.

Per riscaldamento con acqua o meglio con iposolfito, questo perbromuro perde bromo: rimane una sostanza che contiene 28,35-28,45°/₀ di bromo (1).

Per concentrazione dell'alcool metilico da cui si separa il perbromuro, si ottiene una sostanza cristallina incolora che all'analisi dà dei numeri richiesti dal bromidrato del bibromuro della monobromostricnina con una mol. d'acqua:

gr. 0,1639 di sostanza diedero gr. 0,2274 di CO_2 e gr. 0,0586 di H_2O
» 0,1642 » » 6,00 ccm. di N a 13° e 740 mm.
» 0,1724 » » gr. 0,1916 di AgBr
» 0,1404 » » » 0.1571 » »

$C_{21}H_{21}O_2N_2Br . Br_2 . HBr . H_2O$ Calc. C 37,50; H 3,57; N 4,26; Br 47.62
Trov.: C 37.82; H 3,99; N 4,44; Br 47,20; 47,62.

(1) Lo studio di questo perbromuro, e della sostanza che si ottiene per ebullizione con acqua o con soluzione di tiosolfato, forma attualmente oggetto delle nostre ricerche.

Questa sostanza si ottiene dall'alcool metilico sotto forma di una polvere cristallina, che riscaldata annerisce, senza fondere. Dalle acque madri metiliche per aggiunta di potassa si ha il bibromuro della monobromostricnina, sotto forma di un precipitato bianco, e che non si riesce a cristallizzare da alcun solvente. Si purifica sciogliendolo in alcool metilico e riprecipitandolo con acqua oppure sciogliendolo in cloroformio e precipitandolo con ligroina:

gr. 0,1477 di sostanza diedero gr. 0,2400 di CO_2 e gr. 0,0660 di H_2O
» 0,1647 » » 7,10 ccm. di N misurati a 14° e 761 mm.
» 0,1614 » » gr. 0,1592 di AgBr

$C_{21}H_{21}O_2N_2Br.Br_2$ Calcolato C 43,97; H 3,66; N 4,88 Br 41,89
Trovato » 44,31; » 4,96[1] » 5,08; » 41,91

Questa sostanza scaldata nel tubicino annerisce senza fondere. In soluzione di acido solforico diluito non scolora il permanganato mentre la stricnina e la monobromostricnina lo scolorano immediatamente.

Queste ricerche saranno continuate.

In una Nota comparsa nell'ultimo fascicolo dei Berichte [2], Hermann Leuchs e Friederich Leuchs intraprendono lo studio dei sali colorati isomeri della base della cacotelina. Sento quindi la necessità di far noto che, indipendentemente dalle esperienze precedenti di Hermann Leuchs (che aveva iniziato le sue ricerche colla ossidazione dei due alcaloidi con permanganato in soluzione acetonica) ho anch'io da un certo tempo incominciato io studio dell'azione dell'idrossilamina, fenil-, *p*-nitrofenilidrazina e acqua di bromo sulla cacotelina, e spero di comunicarne quanto prima i risultati.

(R. Ciusa).

[1] In questa, come in altre determinazioni di idrogeno della stessa sostanza non siamo riusciti ad ottener numeri migliori: è noto che altre sostanze alogenate della stricnina si comportano allo stesso modo.

[2] Berichte: *43*, 1042.

Bologna, Istituto Chimico della R. Università.

Sulla picrotossina.

Nota di F. ANGELICO.

(*Giunta il 4 luglio 1910*).

In una nota precedente ([1]) studiando l'azione dell'acido iodidrico e del fosforo rosso sull'acido α picrotinico $C_{15}H_{18}O_8$. da me descritto tre anni or sono, ho fatto rilevare che esso perde quattro atomi di ossigeno dando origine ad un altro acido della formula $C_{15}H_{18}O_4$, identico a quello ottenuto, molti anni addietro, da Oglialoro e Forte ([2]) sottoponendo allo stesso trattamento la picrotina.

Quest'acido chiamato dai suddetti autori picrotinico, non è l'unico prodotto che si forma dalla picrotina nella reazione, giacchè come dissi nella Nota precedente, si ottengono diverse sostanze la cui separazione è difficile, ma tra queste, oltre all'acido suddetto ho potuto isolare ed analizzare sotto forma di ossima un chetone della formula $C_{14}H_{16}O_3$. A prima vista sembra strano che in un processo di riduzione così energico possa generarsi un chetone, però siccome l'acido iodidrico oltre che come riducente può agire da idrolizzante, io credo che la formazione del chetone, riposi precisamente su un processo idrolitico.

Del resto se esatta questa interpretazione, per trattamento della picrotina con mezzi acidi doveva arrivarsi a prodotti di analoga trasformazione, fatto che ho potuto constatare sperimentaimente.

La picrotina, infatti, in tubo chiuso a 170° con acido cloridrico D 1,19 diluito con l'egual volume di acqua, fornisce un composto anch'esso di natura chetonica della $C_{14}H_{15}ClO_8$ differendo solamente dal precedente per avere un atomo di idrogeno sostituito dall'alogeno.

Questa reazione mi ha permesso inoltre di stabilire un fatto di notevole importanza, cioè a dire che la picrotossinina ($C_{15}H_{16}O_6$) e la picrotina ($C_{15}H_{18}O_7$). che differiscono fra di loro per una molecola di acqua e che assieme formano la picrotossina del com-

([1]) Gazzetta chimica, v. 40, anno 1910, parte I.

([2]) Gazzetta chimica, v. 21, anno 1891, p. 214, parte II,

mercio (¹) ***posseggono lo stesso nucleo fondamentale*** giacchè sottoposte, separatamente, allo stesso trattamento forniscono l'identico prodotto.

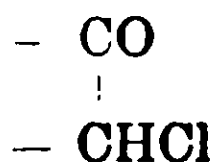
La trasformazione tanto della picrotossinina, quanto della picrotina può spiegarsi ammettendo da un lato che l'acido cloridrico reagendo con un ossidrile elimini acqua ed introduca l'alogeno.

$$R - OH + HCl = H_2O + R - Cl$$

e nel tempo stesso si elimini una molecola di anidride carbonica.

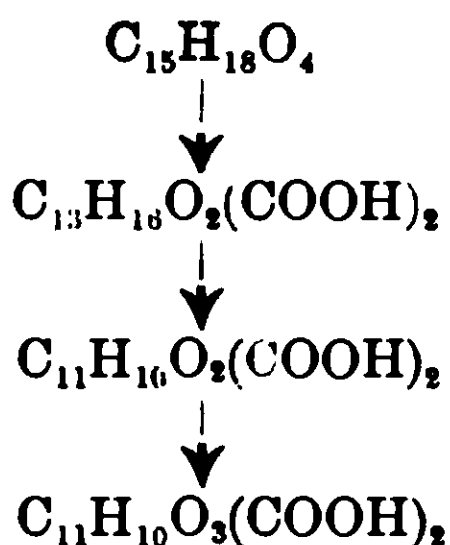
Nella picrotina viene eliminata anche una molecola di acqua precisamente quella che essa contiene in più verso la picrotossinina.

Il prodotto cristallizzato da ligroina si ha in cristalli aghiformi lievemente colorati in giallognolo, colore che perde ricristallizzando da alcool. Fonde a 114-115°, ed è insolubile negli alcali, anche a caldo, ciò esclude la presenza di ossidrili acidi, non dà acidi idrossamici con acido di Piloty (reazione di Angeli) però con fenilidrazina dà un osazone non alogenato che fonde a 196°, ciò dimostra l'esistenza di un ossigeno chetonico e dell'aggruppamento:

$$\begin{array}{l} - CO \\ \;\;| \\ - CHCl \end{array}$$

Rimangono a determinare nella loro funzione due atomi di ossigeno ed è caratteristico il fatto che tanto nelle sostanze di partenza, quanto in tutti i prodotti da me finora ottenuti, costantemente si riscontrano due atomi di ossigeno sulla cui natura fino a questo momento non è stato possibile portare luce.

Essi rimangono stabili sia di fronte ai processi di ossidazione, come pure verso i mezzi di riduzione, così nell'acido picrotinico $C_{15}H_{18}O_4$, come a suo tempo feci rilevare, due ossigeni si trovano sotto forma di carbossile, gli altri due sono rimasti oscuri, e sottoponendo quest'acido a successiva ossidazione con permanganato potassico, a caldo, ho ottenuto tre acidi

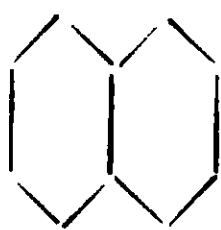
(¹) Berlin Berichte - R. I. Meyer e P. Bruger (V 31, 1898, pag. 2974) fecero dei tentativi o riscaldando da solo la picrotina o con cloruro di zinco o con acido cloridrico fumante allo scopo di eliminare acqua dalla picrotina per arrivare alla picrotossinina. Non ottennero altro che resine; molto probabilmente nell'azione dell'acido cloridrico dovettero avere fra le mani il chetone su descritto.

$$C_{15}H_{18}O_4$$
$$\downarrow$$
$$C_{13}H_{16}O_2(COOH)_2$$
$$\downarrow$$
$$C_{11}H_{16}O_2(COOH)_2$$
$$\downarrow$$
$$C_{11}H_{10}O_3(COOH)_2$$

nei quali si riscontrarono costantemente quei due atomi di ossigeno.

Questi due ultimi acidi a 13 atomi di carbonio sono stabilissimi, e si possono considerare come i prodotti ultimi di ossidazione che si arrivano ad ottenere col permanganato.

Or se noi per un momento facciamo astrazione di tutto l'ossigeno e rimpiazziamo i due carbossili con due atomi di idrogeno avremo un complesso di carbonio e di idrogeno rappresentato dalla formula

$$(C_{11}H_{12}).$$

Data la quantità di idrogeno rispetto al carbonio non è il caso di parlare di catene aperte, specialmente tenendo conto della stabilità degli acidi ai mezzi ossidanti, è necessario supporre l'esistenza di composti ciclici, ed in questo caso la scelta è limitata ad un nucleo a 10 atomi di carbonio.

rimanendo a collocare l'undicesimo. Sempre tenendo conto della stabilità di questi ultimi acidi, distribuendo gli atomi di idrogeno ai vertici di questi due esagoni, siamo condotti ad un nucleo della tetraidronaftalina, però abbiamo ancora un atomo di carbonio il quale potrà esistere solamente formando un ponte nel nucleo idrogenato, giacchè se si trovasse sotto forma di metile, allora non sarebbe più sufficiente la quantità di idrogeno per un nucleo così stabile; se poi ci limitiamo all'idrogeno, che abbiamo a nostra disposizione, ci troveremo di fronte ad un derivato della diidronaftalina e ciò in aperto contrasto colla stabilità di questi acidi al mezzo di ossidazione impiegato.

I seguenti schemi chiariscono le superiori osservazioni

$C_{11}H_{14}$ → (H, H_2, H, H_2, H, HCH_3, H, H_2) $C_{11}H_{12}$ → (H, H_2, H, H, H, H, H, CH, CH_3)

$C_{11}H_{12}$ → (H, H_2, H, H, H_2C, H, H_2, H, H)

naturalmente rimane sempre a stabilire se questo metilene contribnisce alla formazione di un trimetilene o di un tetrametilene ovvero di un pentametilene.

E qui mi sembra opportuno far rilevare come l'azione dell'acido cloridrico, precedentemente studiata, riesce anche interessante, perchè esso provoca la rottura di questi ponti rendendo il prodotto più accessibile ai processi di demolizione.

L'esistenza di un nucleo aromatico viene confermato da altri fatti che ho avuto occasione di porre in rilievo durante queste ricerche sulla picrotossina.

La picrotina ed in ispecie la picrotossinina, con alcali, mostrano una grande tendenza ad imbrunire, specialmente se vi si fa gorgogliare dell'ossigeno ovvero si scalda, ciò in accordo con la presenza di un polifenolo, confermata inoltre dal forte potere riducente di fronte al Fehling ed al nitrato d'argento ammoniacale.

Inoltre per trattamento con alcali di un acido bromurato ([1]) della picrotossinina, dopo aver acidificato, si estrae con etere una piccola quantità di prodotto che mostra nettamente il comportamento di un ortodiossicomposto aromatico, cioè colorazione verde smeraldo con percloruro di ferro che passa al violetto per aggiunta di soluzione di carbonato od acetato sodico.

Ma c'è ancora un altro fatto: Meyer e Bruger ([2]) dalla picro-

([1]) Gazz. chim. ital., v. 39, parte I, p. 299.
([2]) Berichte, 31, 1898 p. 2974.

tina per riscaldamento con acido nitrico ottengono un nitroderivato (anidronitropicrotina) $C_{15}H_{15}O_6 . NO_2$.

Tutti questi fatti non lasciano dubbio alcuno sull'esistenza di un nucleo aromatico ed io a maggiore conferma ho sottoposto l'acido picrotinico $C_{15}H_{18}O_4$ all'azione di un miscuglio freddo di acido nitrico fumante ed acido solforico, in tal mòdo si arriva con la massima facilità, ad un nitroacido della formula $C_{13}H_{15}NO_5$ il quale è dotato di una grande stabilità di fronte agli ossidanti: e tale resistenza la dimostra anche verso i riducenti, tanto che, con polvere di zinco ed acido acetico o con acido solforico e zinco granuloso, in presenza di alcool, rimane in gran parte inalterato. Migliori risultati sembra però che si ottengano impiegando solfuro ammonico, giacchè si perviene ad una sostanza che a differenza del nitroacido, che fonde a 166°, fonde a 173°, è discretamente solubile in acqua ed al contrario del nitroacido si mostra sensibile all'ossidazione.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione dell'acido cloridrico diluito sulla picrotossinina e sulla picrotina.

L'azione dell'acido cloridrico su queste sostanze fu studiata nelle più svariate condizioni, e fra i numerosi saggi quello che meglio si presta alla trasformazione di esse è il seguente:

Grammi due di sostanza si pongono in tubo da chiudere con 8 cc. di acido cloridrico D 1,19 diluito con l'egual volume di acqua e poscia si riscalda in istufa per cinque ore alla temperatura di 170-180°. Quando i tubi sono completamente raffredati all'apertura di essi si nota un po' di pressione, ed il gas che si sprigiona non colora la fiamma, il liquido acido è quasi incolore, ed al fondo del tubo sta attaccato il prodotto della reazione di aspetto pecioso.

Separato il liquido e messo a riposo dopo qualche giorno lascia separare un po' di prodotto sotto forma di aghetti bianchi, il residuo vien ripreso a caldo con alcool metilico in cui è sufficientemente solubile, e la soluzione fortemente bruna, che si ottiene, vien bollita prolungatamente con carbone animale. Per filtrazione si ha sempre un liquido colorato, che per raffreddamento lascia separare un po' di prodotto resinoso, decantando poscia il liquido

freddo, da questo lentamente si separa il prodotto cristallizzato, e colorato in giallo rossastro. L'ulteriore purificazione si esegue o cristallizzando da ligroina, in cui è pochissimo solubile, specialmente a freddo, o dall'alcool, nel primo caso si ha in aghetti, nel secondo in scagliette. Fonde a 114°-115° ed all'analisi fornì numeri concordanti con la formula $C_{14}H_{15}ClO_3$.

1) gr. 0,2230 di sostanza diedero gr. 0,5183 di CO_2 e gr. 0,1182 di H_2O.
2) gr. 0,2962 » » gr. 0,1540 di AgCl.
3) gr. 0,2458 » » gr. 0,5692 di CO_2 e gr. 0,1340 di H_2O.
4) gr. 0,3318 » » gr. 0,1744 di AgCl.

Trovato			Calcolato		
C 63,38	H 5,88	Cl 12,80	C 63,02	H 5,63	Cl 13,32
C 63,15	H 6,07	Cl 12,95			

Le due prime analisi si riferiscono al prodotto ottenuto dalla picrotina le due ultime a quello proveniente dalla picrotossinina.

Assieme a questo prodotto si forma un'altra sostanza solubile in alcali, ma la quantità è così piccola che io l'ho trascurata. Operando nella stessa maniera sulla picrotossina, cioè sul miscuglio delle due sostanze si arriva all'identico corpo.

Azione della fenilidrazina sul prodotto precedente.

Grammo uno di sostanza venne sciolta a caldo in alcool ed alla soluzione fredda vi si aggiunsero grammi due di fenilidrazina sciolta in acido acetico al 50 %. Appena i due liquidi furono in contatto, la massa assunse colorazione giallo d'oro. Dopo circa un'ora, scaldai per pochi minuti su b. m. bollente, raffreddai e versai in acqua, si separò in tal modo un prodotto intensamente colorato in giallo di aspetto voluminoso in principio, ma che presto assunse forma cristallina. Raccolto su filtro e lavato bene con acqua, si pose a seccare su H_2SO_4. Il prodotto cristallizzato dall'alcool, in cui è poco solubile, si ottiene in piccoli cristalli intensamente colorati in giallo che fondono a 196° ed all'analisi fornirono numeri concordanti con la formola

$$C_{14}H_{14}O_2(N\,NHC_6H_5)_2$$

gr. 0,1622 di sostanza diedero 0,4335 di CO_2 e 0,0954 di H_2O
gr. 0,1514 » » cc. di azoto 16,6 alla temperatura di 14° ed alla pressione di 765 mm.

Calcolato: C 73,23; H 6,10; N 13,14; trovato: C 72,88; H 6,53; N 13,13.

Azione dell'acido nitrico e solforico sull'acido picrotinico.

$$C_{15}H_{18}O_4.$$

In un miscuglio freddo di cc. 5 di acido nitrico D 1.48 e di cc. 5 di acido solforico concentrato a piccole porzioni di circa un quarto di grammo, si aggiungono grammi due di acido picrotinico. Non appena il prodotto viene in contatto col miscuglio degli acidi, in buona parte passa in soluzione, colorando il liquido in giallo e con sviluppo gassoso. Quando l'acido si è aggiunto completamente (circa 15 minuti) si agita per poco allo scopo di portare in soluzione le ultime tracce di prodotto rimaste aderenti alle pareti della bevuta, e poscia con getto sottile si versa in acqua ghiacciata; in tal modo si separa subito un prodotto molle, colorato in giallo, che presto indurisce. Si raccoglie su filtro dopo averlo triturato bene in mortaio e si lava ripetutamente con acqua fino a che le acque di lavaggio non colorano più le cartine al metilarancio.

Il nuovo composto si scioglie facilmente negli alcali e nei carbonati, con colorazione lievissimamente gialla e da queste soluzioni riprecipita per aggiunta di acido solforico o cloridrico.

Pochissimo solubile in acqua calda, si scioglie abbastanza in benzolo ed in alcool e da questo solvente si ha in grossi e corti aghi lievemente colorati in giallo e che fondono a 166°. All'analisi fornì i numeri che conducono alla formula $C_{13}H_{15}NO_5$.

gr. 0,3265 di sostanza diedero 0,6985 di CO_2 e gr. 0,1586 di HO_2
gr. 0.1953 » » 0,4187 » » 0,1014 »
gr. 0.1979 » » 0,4227 » » 0,1042 »
gr. 0,1810 » » cc. 8,2 di azoto alla temperatura di 13° ed alla pressione di 756 mm.

	Trovato (¹)				Calcolato
C	58.34	58.34	58,30		58,86
H	5.35	5.75	5,85		5.66
N	—	—	—	5,60	5,30

(¹) Per quanto io abbia purificato il prodotto ho costantemente ottenuto una percentuale in meno nel carbonio, un pochino più elevata dei limiti di errore analitico (0,6 °/₀). Probabilmente ciò è dovuto o alla presenza di un prodotto maggiormente nitrato ovvero un po' più ossidato.

Concentrando fortemente le acque madri si ottiene ancora un po' di acido, ma in soluzione rimane un altro prodotto insolubile in alcali che si separa lentamente dopo alcuni giorni. Una piccola porzione seccata su piastra porosa dà un prodotto quasi bianco che fonde verso 110°. La mancanza di sufficiente quantità di prodotto non mi ha permesso per il momento di analizzarla.

Il nitroacido su descritto è dotato di una grande stabilità di fronte ai mezzi di ossidazione, così rimane quasi del tutto inalterato. sia sottoponendolo all'azione del permanganato potassico in mezzo alcalino, sia di fronte all'acido cromico in soluzione solforica. Pari resistenza dimostra anche di fronte ai riducenti, così rimane quasi inalterato, per azione della polvere di zinco con acido acetico ovvero dello zinco granuloso con acido solforico diluito in mezzo acquoso alcoolico. Sostituendo l'acido cloridrico al solforico, ed insistendo a ricadere per molte ore, molto probabilmente avviene la riduzione, ma il prodotto che si ottiene mal si presta alla purificazione.

Sembra però che migliori risultati si ottengano impiegando solfuro ammonico. A tale scopo l'acido vien disciolto in ammoniaca e poscia saturato con idrogeno solforato.

Il liquido colorato fortemente in giallo, si riscalda con refrigerante a ricadere, così dopo pochi minuti s'intorbida per separazione di zolfo, e nel tempo stesso si scolora.

Separando per filtrazione lo zolfo ed evaporando il filtrato, rimane indietro un prodotto che fonde verso 170°. E' molto solubile in alcool, pochissimo in benzolo, e da questo solvente si separa quasi bianco, fonde a 173°, rammollendo alcuni gradi prima, ma la sua solubilità in acqua ed il suo punto di fusione più elevato rispetto al prodotto di partenza (166°), dimostrano l'avvenuta trasformazione che del resto è maggiormente confermata dal fatto che il nuovo prodotto mostrasi abbastanza sensibile ai mezzi ossidanti.

La mancanza di tempo non mi ha permesso per ora di condurre a termine queste esperienze.

Azione degli alogenuri di cianogeno sulla fenilidrazina

Nota III di GUIDO PELLIZZARI.

(Giunta il 18 luglio 1910).

Difenilamidoguanazolo.

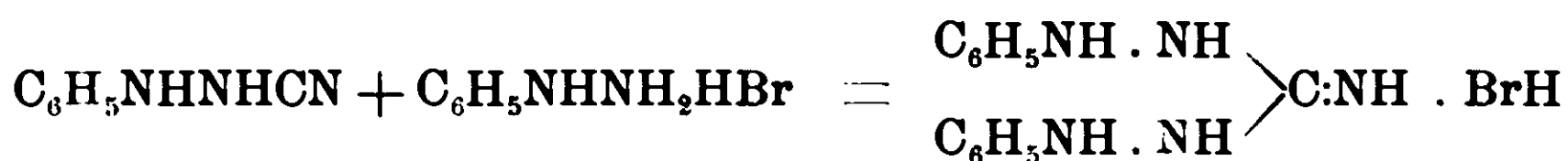
In un primo lavoro, per azione del cloruro di cianogeno sulla fenilidrazina ([1]) in soluzione eterea, fu ottenuta la β cianfenilidrazide o anilcianamide

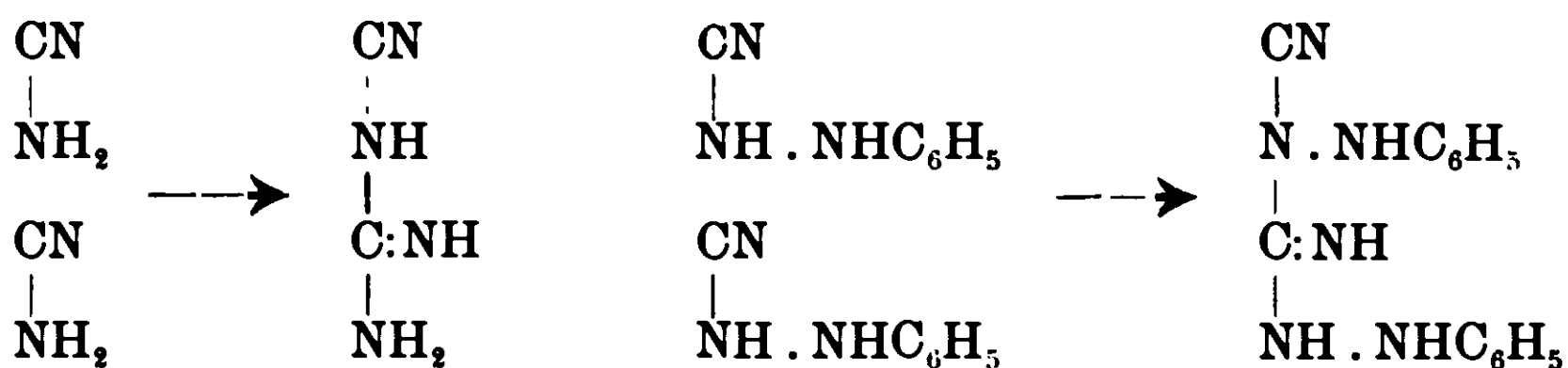
$$2\,C_6H_5NH\,.\,NH_2 + CNCl = C_6H_5NH\,.NHCN + C_6H_5NH\,.NH_2\;ClH.$$

Nel secondo lavoro, col cloruro o bromuro di cianogeno sulla fenilidrazina in soluzione acquosa ([2]) si ottenne la α cianfenilidrazide, o amidofenilcianamide

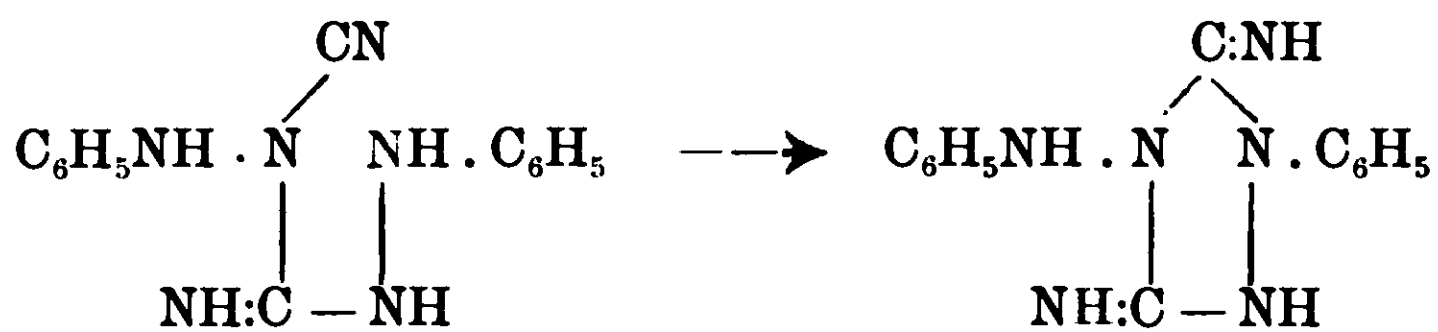
$$2C_6H_5NH.NH_2 + CNBr = C_6H_5N(CN)\,.\,NH_2 + C_6H_5NH\,.\,NH_2\,.\,BrH.$$

Questo è il prodotto principale, ma fu dimostrato che contemporaneamente deve formarsi una certa quantità anche dell'altro isomero; il quale non si è potuto aver libero, ma si trovò invece il bromidrato di difenildiamidoguanidina, che è il prodotto di addizione della β cianfenilidrazide col bromidrato di fenilidrazina.

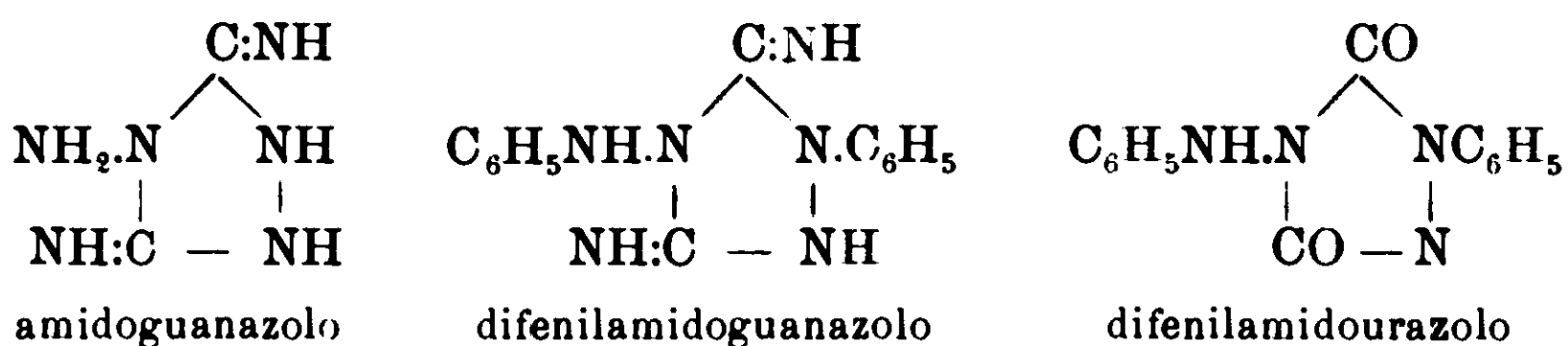
$$C_6H_5NHNHCN + C_6H_5NHNH_2HBr = \begin{matrix} C_6H_5NH\,.\,NH \\ C_6H_5NH\,.\,NH \end{matrix}\!\!>\!C{:}NH\;.\;BrH$$

Un altro prodotto ho ora potuto ricavare dalle acque madri di questa reazione in soluzione acquosa e che era già stato descritto nella nota prima ed ottenuto per polimerizzazione della β cianfenilidrazide. A questo dimero si dette allora il nome di dianildiciandiamide pensando che fosse un prodotto simile alla diciandiamide

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ NH_2 \\ \\ CN \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CN \\ | \\ NH \\ | \\ C{:}NH \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CN \\ | \\ NH\,.\,NHC_6H_5 \\ \\ CN \\ | \\ NH\,.\,NHC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CN \\ | \\ N\,.\,NHC_6H_5 \\ | \\ C{:}NH \\ | \\ NH\,.\,NHC_6H_5 \end{matrix}$$

([1]) Pellizzari e Tivoli, Gazz. chim. ital., *22*, I, pag. 226.
([2]) Pellizzari, Gazz. chim. ital., *37*, I, pag. 611

E questa deve essere effettivamente la prima fase della poli merizzazione: in una seconda fase l'altro gruppo cianogeno chiude la catena pentagonale triazolica.

```
                  CN                                  C:NH
                 /                                    /  \
C6H5NH . N    NH . C6H5   ——>   C6H5NH . N      N . C6H5
         |     |                          |      |
      NH:C  —  NH                      NH:C  —  NH
```

Che si tratti di un composto a catena chiusa e non a catena aperta come erasi prima supposto, lo prova la grande resistenza all'azione della potassa e degli acidi. Una diciandiamide si sarebbe subito idrolizzata. Bisogna ricordare, come fu notato anche nella prima nota, che le cianamidi monosostituite se si polimerizzano danno le melamine che sono trimeri e non dei dimeri (¹). Ormai è del resto provato dai lavori di Biilow (²), Busch (³), Stollé (⁴) ed altri, che quando c'è la possibilità della formazione del nucleo pentagonale triazolico, esso si forma a preferenza di altre disposizioni molecolari.

Questa sostanza a cui spetta il nome di difenilamidoguanazolo è un derivato dell'amidoguanazolo (⁵) che fu ottenuto analogamente dal bromuro di cianogeno e l'idrazina ed è il composto analogo alla cosidetta difenilurazina (⁶) che il Busch (l. c) dimostrò essere invece difenilamidourazolo.

```
       C:NH                     C:NH                       CO
      /    \                   /    \                     /  \
NH2.N      NH     C6H5NH.N          N.C6H5    C6H5NH.N        NC6H5
   |        |            |          |                |        |
NH:C   —   NH         NH:C    —    NH               CO   —   N
amidoguanazolo      difenilamidoguanazolo      difenilamidourazolo
```

Ecco come si separa dal prodotto della reazione in soluzione acquosa.

Trattati gr. 100 di fenilidrazina, sciolti in due litri di acqua,

(¹) Baumann, Berichte, *6*, pag. 1372.
(²) Berichte, *39*, pag. 2618.
(³) Berichte, *34*, pag. 2311.
(⁴) Journ. f. prak. chemie, *75*, pag. 416.
(⁵) Gazz. chim. ital., *37*, II, pag.
(⁶) Berichte, *34*, pag. 2311.

con 50 gr. di bromuro di cianogeno, (loc. cit.) si toglie per filtrazione la α cianfenilidrazide che subito si separa. Concentrate le acque a b. m. fino a un terzo del volume primitivo si ha per raffreddamento il bromidrato di difenildiamidoguanidina. Per ulteriori concentrazioni si toglie il bromidrato di fenilidrazina e infine rimane un liquido sciropposo bruno dal quale è difficile togliere sostanza cristallina.

In queste ultime acque madri insieme a molte impurezze si trova come bromidrato il difenildiamidoguanazolo. La base viene separata e purificata nel seguente modo: Il residuo sciropposo si allunga con molta acqua e si rende fortemente alcalino con potassa; si porta tutto in capsula e si fa bollire per due ore riaggiungendo mano a mano l'acqua che evapora. Coll'aggiunta di potassa si separa un olio bruno che dopo l'ebullizione si rapprende per raffreddamento in una massa solida. Questo prodotto si lava ripetutamente con acqua, quindi si tratta a caldo con acido cloridrico diluito che scioglie la base e lascia indisciolta molta parte resinosa. Se la soluzione è troppa acida si aggiunge un po' di potassa senza però arrivare alla neutralizzazione e così si separa nel raffreddamento altra materia resinosa che si toglie. Il liquido allora si rende alcalino con potassa e precipita la base in fiocchi che a caldo costituiscono una massa fluida, ma seguitando il riscaldamento questa massa si fa solida e granulosa. Fu fatta bollire in seno al liquido potassico per un'ora e quindi lavata con acqua e ripetuto il trattamento con acido cloridrico, eliminando altre impurezze.

Il liquido acido si porta alla neutralizzazione con ammoniaca e così si separa della materia bruna che si toglie e quindi si precipita la base con eccesso di ammoniaca. Essa è dapprima fioccosa, ma se è assai purificata passa presto, specialmente a caldo, in massa granulosa cristallina. Si cristallizza dall'alcool, in cui è assai solubile e si ottiene in cristalli trasparenti talvolta anche grossi, sempre un po' rosei che contengono alcool di cristallizzazione e fondono a 180°, identici a quelli ottenuti e descritti nella prima nota per polimerizzazione della β cianfenilidrazide (anilcianamide). Allora furono fatte ripetute analisi e determinazione del peso molecolare, quindi era inutile ripeterle oggi. Nel citato lavoro sono descritti anche il cloridrato di difenilamidoguanazolo (dianildician-

diamide) che fonde a 222° e il picrato che fonde decomponendosi a 184°.

Il prof. G. B. Negri che studiò la base cristallograficamente, trovò che appartiene al sistema triclino. Miglior rendimento di questa sostanza si ha però sempre facendo agire l' alogenuro di cianogeno sulla fenilidrazina in soluzione eterea, perchè così si ha esclusivamente la formazione della β cianfenilidrazide che passa poi in difenilamidoguanazolo con leggero riscaldamento.

Rimane così dimostrato che mentre si forma col bromuro di cianogeno e fenilidrazina in soluzione acquosa l' α cianfenilidrazide come prodotto principale, si forma secondariamente anche l'isomera β cianfenilidrazide che in parte, addizionando bromidrato di fenilidrazina, passa in difenildiamidoguanidina e il resto polimerizzandosi si ritrova come difenilamidoguanazolo.

Tricianfenilidrazide.

La α cianfenilidrazide o amidofenilcianamide è una sostanza che si presta a molte reazioni, come è stato dimostrato dai lavori fatti in questo laboratorio.

Su di essa ho fatto agire ora il bromuro di cianogeno ottenendo la *tricianfenilidrazide*

$$C_6H_5N_2(CN)_3$$

La reazione si compie in soluzione alcoolica, mentre non avviene in soluzione eterea o benzolica. Non è a ritenersi che questa sostanza possa essere un derivato del bromuro di tricianogeno perchè un gruppo cianogeno è già introdotto prima nella fenilidrazina eppoi gli altri due; e perchè uno di questi tre gruppi si toglie facilmente colla potassa rimanendo una dicianfenilidrazide. La costituzione più probabile parrebbe quella data dalla sostituzione completa dell'idrogeno aminico

$$C_6H_5N(CN) . N(CN)_2$$

Però per questa formula sorge qualche dubbio, perchè la sostanza ha reazione acida alle carte, si scioglie a freddo nell'ammoniaca diluita e riprecipita cogli acidi: la formula non dà ragione del carattere acido. Inoltre con idrolisi prolungata cogli alcali o

cogli acidi a caldo si dovrebbe ritornare alla fenilidrazina ed invece non si ottenne.

Potrebbe anche darsi che qualche gruppo cianogeno entrasse nel nucleo ed è ciò che spero di decidere in seguito. Questa tricianfenilidrazide dà bei prodotti per graduale idrolisi. Un gruppo cianogeno si stacca molto facilmente colla potassa con eliminazione di ammoniaca ed anidride carbonica. Gli altri due prendono prima l'uno eppoi l'altro una molecola d'acqua per trasformarsi in gruppi carboamidici. La tricianfenilidrazide a caldo con ammoniaca dà un precipitato cristallino e un bel prodotto pure si ottiene coll'anilina: queste sostanze si stanno ora studiando. Ecco intanto la preparazione:

Gr. 10 di α cianfenilidrazide si sciolgono in 80 cc. di alcool ordinario e si aggiungono gr. 16 di bromuro di cianogeno. La reazione si compie lentamente a freddo, ma si affretta un poco scaldando la soluzione per poco a 60-70° e quindi lasciando alla temperatura ordinaria. Dopo 15 ore vi è già assai sostanza precipitata che si toglie e il liquido nuovamente scaldato a leggero calore eppoi lasciato a sè, separa nuovo prodotto. Così in dieci giorni si ottennero gr. 4,5 circa di prodotto.

Qualcosa seguita sempre a formarsi anche dopo un mese. Se la soluzione si scalda per troppo tempo non si ottiene niente. Se si parte dalla cianfenilidrazide purificata e bianca il prodotto è quasi incoloro, ma partendo da cianfenilidrazide greggia il prodotto è rossastro. Si puó purificare lavandolo a caldo con alcool in cui è pochissimo solubile. E' una polvere più o meno rossastra che al microscopio apparisce formata da aghetti. Si può cristallizzare dall'acqua bollente, dall'acetone e dall'alcool metilico, ma occorre moltissimo solvente e si ottiene sempre in minuti cristalli, sempre un po' gialli.

Si può purificare il prodotto greggio sciogliendolo a freddo nell'ammoniaca diluita, filtrando per togliere un po' di materia rossastra insolubile e quindi precipitando con acido acetico. Così si ha un prodotto pochissimo colorato. Portato fino a 300° non fonde.

Gr. 0,1562 di sostanza dettero 50,4 cc. di azoto a 12° e 762 mm.

Gr. 1316 di sostanza dettero 42 cc. d'azoto a 12° e 763 mm.

Gr. 0,2108 di sostanza dettero gr. 0,4556 di anidride carbonica e gr. 0.0578 di acqua.

Calcolato: C = 59,01; H = 2,73; N = 38,25.

Trovato %: C = 59,06; H = 3,05; N = 38,14 — 38,73.

Questi altri dati analitici si riferiscono alla tricianfenilidrazide purificata sciogliendola in ammoniaca.

Gr. 0,1318 di sostanza dettero 42 cc. di azoto a 12° e 763 mm.

Gr. 0,1306 di sostanza dettero 42,2 cc. d'azoto a 10° e 752 mm.

Calcolato: N = 38,25; trovato % N = 38,21 — 38,52.

Era interessante determinare il peso molecolare e dopo varii tentativi si è trovato modo di stabilirlo crioscopicamente in soluzione fenolica. Peso molecolare calcolato 183.

Sost.	Fenolo	Conc.	Abbass.	Mol.
gr. 0,1569	19,827	0,799	0°,31	190

Lo studio di questa sostanza verrà continuato.

Istituto di chimica generale, R. Università, Genova.

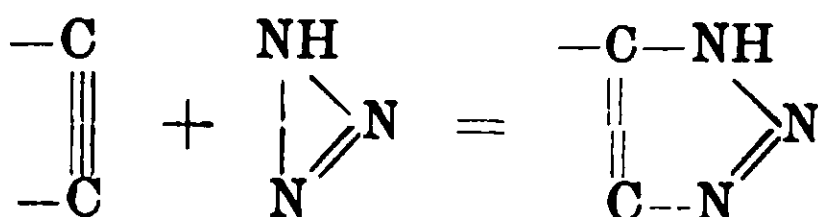
Condensazioni dell'acido azotidrico con l'etere cianoformico e con il bromuro di cianogeno.

Nota III di E. OLIVERI-MANDALÀ.

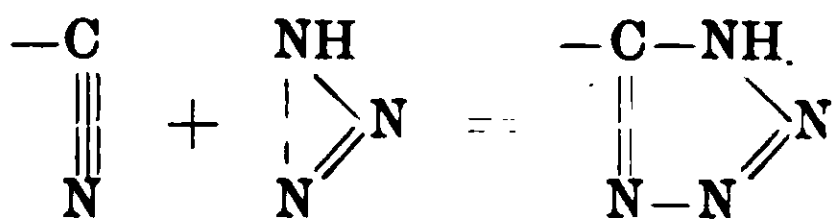
Ho dimostrato in due note precedenti [1] che l'acido azotidrico si condensa con gli isonitrili e con sostanze a legami acetilenici. Or data l'analogia fra gli aggruppamenti

$$\begin{matrix} -C \\ ||| \\ -C \end{matrix} \qquad \begin{matrix} -C \\ ||| \\ N \end{matrix}$$

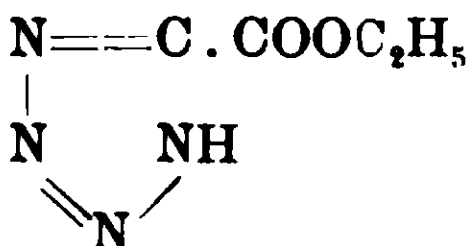
si poteva prevedere nell'azione dell'acido azotidrico sui nitrili una addizione analoga a quella che ho dimostrato con sostanze a triplo legame fra carbonio e carbonio; e come da queste si ottenevano derivati dell'osotriazolo

$$\begin{matrix} -C \\ ||| \\ -C \end{matrix} + \begin{matrix} NH \\ | \diagdown \\ | \diagup \\ N \end{matrix}\!\!N = \begin{matrix} -C-NH \\ || \quad \diagdown \\ || \quad \diagup \\ C--N \end{matrix}\!\!N$$

[1] Rendiconti R. Acc. dei Lincei vol. XIX, serie V, fasc. IV, pag. 228.
Rendiconti R. Acc. dei Lincei vol. XIX, serie V, fasc. IX, pag. 563.

dai nitrili dovevano aspettarsi derivati del tetrazolo

$$\begin{array}{c} -C \\ \| \! \| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} NH \\ | \quad \searrow N \\ N \nearrow \end{array} = \begin{array}{c} -C-NH \\ \| \quad \searrow N \\ N-N \nearrow \end{array}$$

Io ho sperimentato in questo senso l'etere cianoformico, l'aceto-nitrile, il oianuro di benzoile ed il bromuro di cianogeno. Mentre però l'acetonitrile non si è condensato ed il cianuro di benzoile è stato decomposto dall'acido azotidrico in acido benzoico ed acido cianidrico, le altre sostanze fornirono i corrispondenti derivati del tetrazolo.

Etere tetrazol-carbonico.

$$\begin{array}{l} N{=\!=}C.COOC_2H_5 \\ | \\ N \quad NH \\ \quad \searrow N \nearrow \end{array}$$

La reazione fra l'etere cianoformico e l'acido azotidrico. come quella che avviene con gli altri nitrili, si compie molto lentamente.

Gr. 5 di etere cianoformico mescolati ad una soluzione eterea concentrata di acido azotidrico. preparato da gr. 20 di azoturo di sodio, furono riscaldati in una boccia di vetro a pressione per diversi giorni a b. m. alla temperatura di 50°. Il rendimento è abbastanza scarso nè vale aumentare la temperatura, poichè in tal caso si produce una forte pressione, probabilmente dovuta ad una parziale decomposizione dell'acido azotidrico.

Indi si scaccia a b. m. l'etere e l'eccesso di acido azotidrico e si distilla a pressione ridotta l'etere cianoformico inalterato. Il residuo si cristallizza con un poco di carbone animale dal benzolo.

La sostanza così purificata si presenta in piccoli aghi che fondono a 85-86° ma che cominciano a rammollirsi alcuni gradi prima. Essa è solubile in acqua, alcool ed etere acetico, insolubile in etere di petrolio. Ha reazione acida spiccata e pertanto si scioglie negli alcali.

Dall'analisi, come dal suo comportamento chimico (saponificazione con gli alcali) la sostanza mostra essere un derivato del tetrazolo: l'etere etilico dell'acido tetrazol-carbonico.

Gr. 0,1059 di sostanza fornirono cc. 36 di N a 18° e 760 mm.

E su 100 parti:

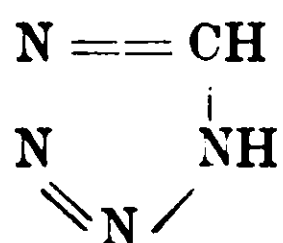
Calcolato per $C_4H_6O_2N_4$: N 39,43; trovato: N 38,86.

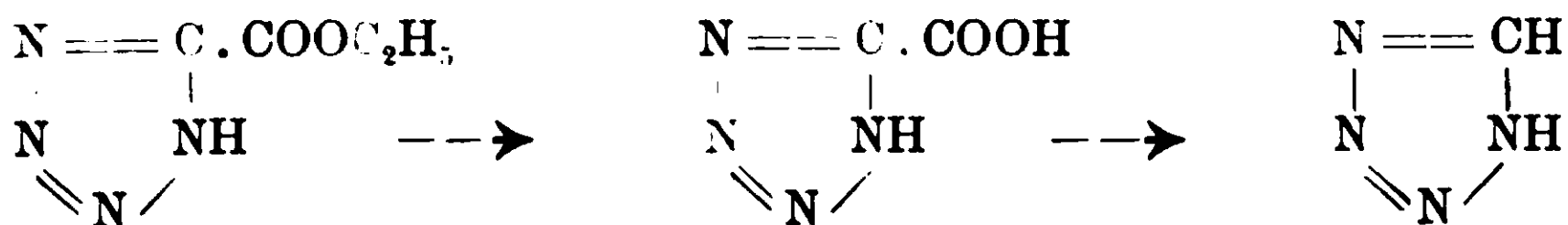
La sostanza, come la maggior parte dei derivati del tetrazolo, può essere titolata.

Gr. 0,2515 di sostanza richiesero cc. 17,3 di KOH (5,67 $^0/_{00}$) impiegando come indicatore il metilarancio.

Calcolato 17,4; trovato 17,3.

Tetrazolo.

```
N == CH
|    |
N    NH
 \  /
  N
```

Per saponificazione dell'etere tetrazol-carbonico si perviene direttamente al tetrazolo. Senza dubbio si è passato attraverso al carboacido corrispondente, il quale è instabile ed elimina subito CO_2.

```
N == C.COOC2H5          N == C.COOH          N == CH
|    |                  |    |               |    |
N    NH      --->       N    NH     --->     N    NH
 \  /                    \  /                 \  /
  N                       N                    N
```

E difatti non si è riusciti ancora ad ottenere l'acido tetrazol-carbonico.

Bladin (1) ossidando con permanganato potassico l'acido aminofenil-tetrazolico ottenne solamente il tetrazolo. L'acido tetrazolico dapprima formatosi. secondo l'autore, perdette nella decomposizione del suo sale di argento con acido nitrico, anidride carbonica e si è trasformato in tetrazolo.

Ed analogamente il Marckwald e Rudzik (2) dall'acido benzo-tetrazol-carbonico ottennero il tetrazolo. Gli autori passando per il sale di argento ottennero un miscuglio di carboacido e tetrazolo, il quale per sublimazione sviluppò CO_2 e tutta la massa sublimò senza lasciare alcun residuo in cristalli costituiti da tetrazolo puro.

Ad una molecola di etere tetrazol-carbonico, sciolto in alcool

(1) Berichte *25*, 1411, 1892.

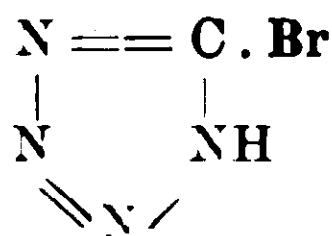
(2) Berichte *36*, 1115, 1903.

furono aggiunte due molecole di potassa alcoolica. Per lieve riscaldamento comincia a depositarsi una sostanza (probabilmente il sale potassico dell'acido tetrazol-carbonico), il quale è stato decomposto con acido cloridrico. Evaporato il tutto a b. m. il residuo fu estratto a caldo con acetone, il quale per evaporazione lasciò come residuo una massa cristallina lievemente colorata in giallo. Questa, per cristallizzazione da un miscuglio di acetone e benzolo. fuse a 154° e dalle sue proprietà chimiche e dall'analisi risultò essere il tetrazolo.

Gr. 0.0451 di sostanza diedero cc 31.3 di N a 17° e 756 mm.

Calcolato per CH_2N_4: N % 80.00; trovato: 79.73.

Bromotetrazolo.

```
N === C . Br
|       |
N       NH
  \\ N /
```

Soluzioni eteree ugualmente concentrate di bromuro di cianogeno (gr. 5) ed acido azotidrico (un eccesso) si riscaldano per diversi giorni alla temperatura di 50-60°. Anche in questo caso il rendimento è povero. Si ottengono solamente circa due grammi di prodotto di reazione, nè conviene aumentare la durata della reazione. o la temperatura del bagno, per la forte pressione che si produce e per la poca purezza del prodotto che si ottiene. Evaporato l'etere e l'acido azotidrico alla temperatura ordinaria e con questo anche il bromuro di cianogeno abbastanza volatile. rimane un liquido oleoso il quale per raffreddamento cristallizza in una massa di piccoli cristalli quadrangolari. In altre preparazioni a causa della lunga durata del riscaldamento si ottenne un prodotto colorato. molto impuro che convenne dapprima seccare su lastra porosa.

La sostanza cristallizzata dal toluolo fonde a 147-148°. ma comincia a rammollirsi alcuni gradi prima per poi decomporsi al suo punto di fusione. Essa è poco solubile in alcool ed in etere acetico, insolubile a freddo in benzolo ed in acqua. Ha forte reazione acida.

Il bromo è fissato abbastanza tenacemente. nè gli idracidi. nè gli alcali diluiti possono spostarlo.

All'aria la sostanza comincia lentamente ad ingiallire, molto più rapidamente alla luce diretta del sole.

All'analisi:

1) gr. 0,1467 di sostanza diedero cc. 49 di N a 25° e 762 mm.

2) gr. 0,1403 di sostanza fornirono gr. 0,1764 di AgBr (Carius)

Calc. per CHN_4Br: N % 37,58; Br % 53,69: trovato: N 37 24; Br 53 45.

Istituto Chimico della R. Università — Palermo.

Sulle proprietà dell'idrato di difeniieniodonio e di alcuni suoi derivati.

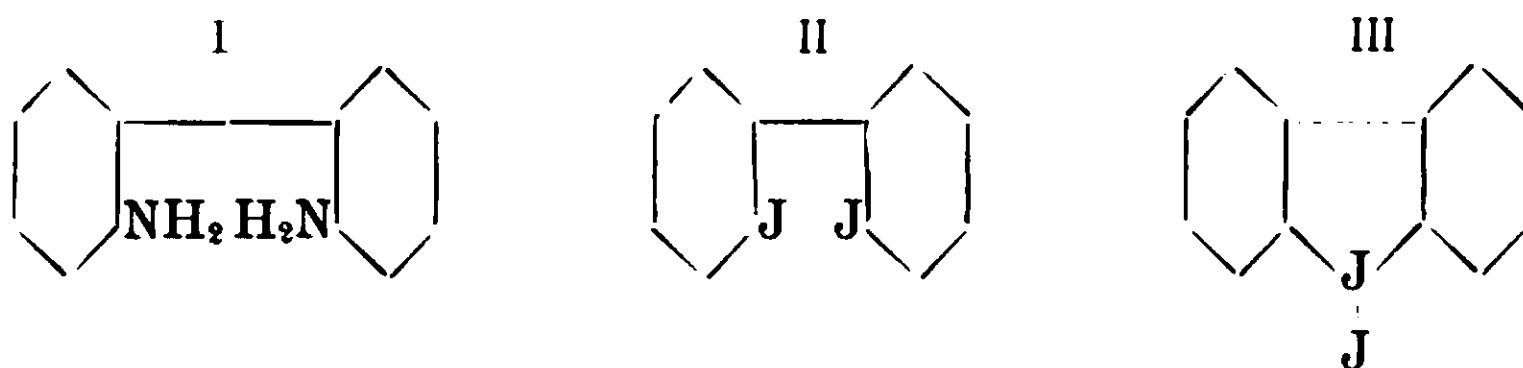
Nota II di L. MASCARELLI e P. MALAGUTI.

(Giunta il 5 luglio 1910)

Lo scorso anno uno di noi ebbe a dimostrare (1) che nella trasformazione diazoica e successiva iodurazione dell'o-o'-diamidodifenile (I) si ottiene, contemporaneamente all'o-o'-diiododifenile (II), un prodotto pure iodurato, isomero del diiododifenile ed avente caratteri completamente diversi da quelli dei soliti derivati iodurati organici. In base alle principali proprietà allora studiate si ammetteva che detto isomero fosse da ritenersi come il ioduro di difenileniodonio, al quale quindi doveva attribuirsi la struttura III.

I — NH_2 H_2N

II — J J

III — J / J

I caratteri che allora si ritennero sufficienti a dimostrare tale struttura erano:

Il comportamento con l'ossido d'argento umido, per cui si ha un prodotto a spiccata reazione alcalina;

le reazioni di precipitazione che dà questa soluzione alcalina, le quali sono quelle proprie delle basi iodoniche;

il peso molecolare dell'acetato determinato crioscopicamente in uretano etilico;

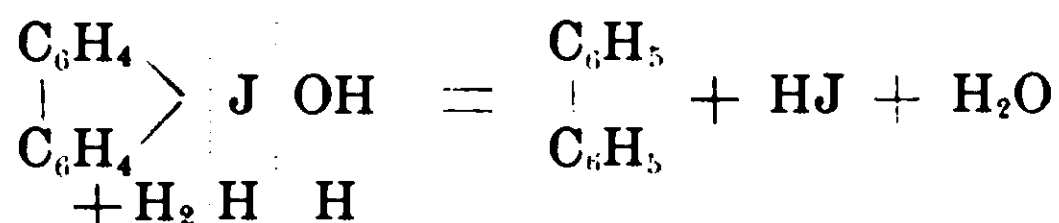
(1) Rend. Reale Acc. Lincei, 1907, II, 562 e Gazz. chim. ital., 38, II, 619, (1908).

la sintesi fattane seguendo la via che già si conosceva per la preparazione delle basi iodoniche.

Lo studio ulteriore di questo corpo ha messo in rilievo altre proprietà che, mentre servono sempre più a dimostrarne la costituzione, illustrano meglio il comportamento di questa nuova classe di sostanze eterocicliche.

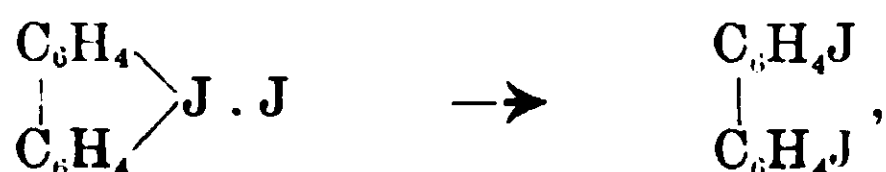
Il ioduro di difenileniodonio (III) dibattuto con ossido d'argento umido reagisce facilmente, specie se si opera alla temperatura di circa 60-70°, formando ioduro d'argento e dando luogo ad un prodotto a forte reazione alcalina. Per concentrazione della soluzione si ha una sostanza solida, bianca, che è il bicarbonato. L'idrato libero $(C_6H_4)_2J.OH$ non si potè finora isolare; esso è una base così forte che assorbe con facilità l'anidride carbonica dell'aria per salificarsi Questo comportamento sta quindi in perfetto accordo col fatto che, se si tenta di cristallizzare il prodotto dell'etere acetico, [1] si ottengono cristallini dell'acetato.

La soluzione acquosa, che si può ammettere contenga l'idrato $(C_6H_4)_2J.OH$, trattata con amalgama di sodio al 5 %, dà quasi quantitativamente difenile, e questo torna in appoggio alla struttura ammessa qualora si interpreti detta reazione secondo l'equazione:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > J\ OH = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + HJ + H_2O$$
$$+H_2\ H\quad H$$

Naturalmente, nell'effettuare questa reazione, si impedì che l'acido iodidrico, che si rende libero, potesse precipitare allo stato di ioduro l'eccesso di idrato, che non aveva ancora reagito. La reazione in parola avviene con tutta facilità, tanto che basta introdurre un pezzetto di amalgama nella soluzione alcalina per avvertire tosto all'odore la formazione del difenile. Questo fatto, unitamente a quello seguente, dimostra che la stabilità dell'anello eterociclico costituito da carbonio e iodio non è molto grande, e conferma quanto già appare dalle proprietà delle basi iodoniche, che cioè il iodio ha, in questa serie di composti, comportamento diverso dal iodio monovalente contenuto negli ordinari derivati iodurati organici.

[1] Vedi la Nota I, loc. cit.

Un'altra proprietà, che dimostra come la stabilità del nucleo pentaciclico iodurato sia minore di quella dei relativi composti pentaciclici azotati, si riscontra nel comportamento al calore dell'ioduro di difenileniodonio $(C_6H_4)_2J . J$. Questa sostanza, scaldata anche per breve tempo, al suo punto di fusione si trasforma quantitativamente nel suo isomero, l'o-o' diiododifenile. Il passaggio, abbastanza interessante, che appare chiaro quando si confronti lo schema seguente:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\diagdown \\ \mid \quad\;\; \rangle J . J \\ C_6H_4\diagup \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} C_6H_4J \\ \mid \\ C_6H_4J \end{array},$$

oltre che tornare utile per la interpretazione della struttura della sostanza in questione, permette anche di prevedere che con questa reazione si potranno preparare parecchi derivati del difenile non ancora noti, derivati che possono presentare un certo interesse per studi che ci proponiamo di fare e che non si possono preparare con facilità per altra via.

Difatti, dal bromuro di difenileniodonio ottenemmo una sostanza bianca in cristallini del tutto simili nell'aspetto a quelli dell'o-o'-diiododifenile, dal p. f. 91°.5, che riteniamo essere l'o-bromo-o'-iododifenile. Lo studio di questi prodotti è ora appena incominciato.

Avemmo poi ancora occasione di osservare che il ioduro di difenileniodonio, triturato in mortaio con soluzione alcoolica di iodio, lo assorbe, trasformandosi in una polvere bruna, poco solubile in alcool anche bollente: questa polvere, trattata con acido solforoso, torna a decolorarsi, riprendendo l'aspetto primitivo. Ciò parla in favore della formazione di un perioduro $(C_6H_4)_2J . J_3$: comportamento questo che è proprio della maggior parte delle basi iodoniche finora note.

PARTE SPERIMENTALE.

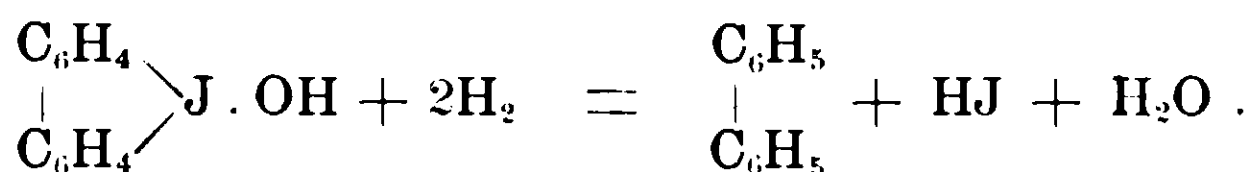
Il ioduro di difenileniodonio $(C_6H_4)_2J . J$, ottenuto nella trasformazione diazoica e successiva iodurazione dell'o o'-diamidodifenile secondo il metodo descritto nella I Nota, venne dibattuto con ossido d'argento umido; operando alla temperatura di 60-70°, la reazione è rapida e si ottiene tosto una soluzione fortemente alcalina, dalla quale, dopo concentrazione a b. m., cristallizza una sostanza bianca

in sottili filamenti raggruppati a guisa di bambagia. Questa volta ne ottenemmo una quantità maggiore della prima, e possiamo rettificare il comportamento al calore: essa accenna ad annerire verso 115-120°; l'annerimento è notevole a 150°; si scompone poi in liquido nerastro a 165-175°. Tale sostanza è il carbonato della base. Si scioglie con effervescenza nell'acido acetico, e si può anche ottenere precipitando con carbonato sodico la soluzione concentrata della base. Di questa furono preparati parecchi sali ben cristallizzati, che però non vennero ancora analizzati.

Passaggio dall'idrato di difenileniodonio a difenile. — Se si tratta la soluzione alcalina dell'idrato con amalgama di sodio, si ha tosto lieve odore di difenile; ma contemporaneamente il liquido intorbida abbondantemente e presto la reazione cessa.

L'intorbidamento è dovuto alla precipitazione di ioduro di difenileniodonio, cosa che venne chiarita isolando opportunamente il precipitato e ricontrollandone le proprietà. Ad evitare quindi che la reazione fosse stentata e per accrescere il rendimento, si operò con circa 10 gr. di sostanza, i quali vennero sospesi in acqua, in cui era contenuto un eccesso di ossido d'argento: in questo liquido si aggiunse a poco a poco l'amalgama di sodio al 5 %. Quando si giudicò terminata la reazione, si distillò in corrente di vapor acqueo. Passó così una sostanza che tendeva a solidificare nel refrigerante in cristalli bianchi. Raccoltala, fu cristallizzata dall'alcool: si ebbero cristalli bianchi lucenti, ben formati, dal p. f. 71°. Un po' di questi cristalli, mescolati con difenile puro, mostrano di mantenere costante il punto di fusione a 71° (temperatura di fusione del difenile). Questa prova, unitamente agli altri caratteri (odore, aspetto dei cristalli) ci fece ritenere superfluo qualunque altro controllo.

La reazione, che avviene, si può indicare coll'equazione:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> J . OH + 2H_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + HJ + H_2O \, .$$

Essa è pressochè quantitativa.

Trasformazione del ioduro di difenileniodonio in o-o'-diiododifenile. Gr. 5 di ioduro furono scaldati a circa 200° in bagno ad olio: a questa temperatura esso si trasforma in un liquido brunastro, mentre si rendono liberi lievi vapori di iodio. Per raffred-

damento, tutto si rapprende in massa solida bruna. Si estrasse con etere, si decolorò la soluzione eterea con anidride solforosa, si seccó su cloruro di calcio e poi si scacciò l'etere. Rimase un olio, che tosto congelò in massa gialliccia: ricristallizzato dall'alcool, previa purificazione con carbone animale, si presentò in cristalli bianchi (p. f. 108°), simili in tutto a quelli dell'o-o'-diiodiodifenile ottenuto per altra via. Anche qui la miscela di questa sostanza con o-o'-diiodiodifenile, preparato secondo il metodo descritto nella I Nota, mantenne inalterato il punto di fusione.

Il rendimento di questa reazione è quantitativo, e la trasformazione stessa può effettuarsi su pochi decigrammi di prodotto qualora si sottopongano, come si fa nei soliti processi di sublimazione, ad un lento e graduale innalzamento di temperatura. Operando con poca sostanza e moderando la fiamma, si riesce ad impedire che durante la scomposizione si proiettino impurità sulle porzioni sublimate, e si ottengono così nella parte sublimata lamelle bianche splendenti di o-o'-diiodiodifenile, le quali fondono a 109°; temperatura alla quale fondono pure i cristalli di o-o'-diiododifenile preparato per altra via e previamente sublimato.

E' naturale pensare che di questa reazione si potrà trarre profitto per preparare alcuni derivati non ancora noti del difenile, e fra questi specie i derivati o-o'-bialogenati. La reazione fu già applicata al bromuro di difenileniodonio $(C_6H_4)_2J \cdot Br$, il quale presumibilmente deve dare o-bromo-o'-iodiodifenile. Ottenemmo in fatto una sostanza fondente a 91°,5, la quale è in prismetti del tutto simili nell'aspetto all'o-o'-diiodiodifenile: però l'analisi elementare rivela che essa non ha ancora i caratteri di purezza sufficiente per intrattenercene qui.

Il *bromuro di difenileniodonio*, che si ottiene trattando con bromuro potassico la soluzione dell'idrato, è un precipitato fioccoso bianco, che alla luce imbrunisce leggermente. Cristallizzato dall'acqua, è in polvere bianca: ingiallisce a 220° circa, annerisce a 245-250° trasformandosi in un liquido nerastro.

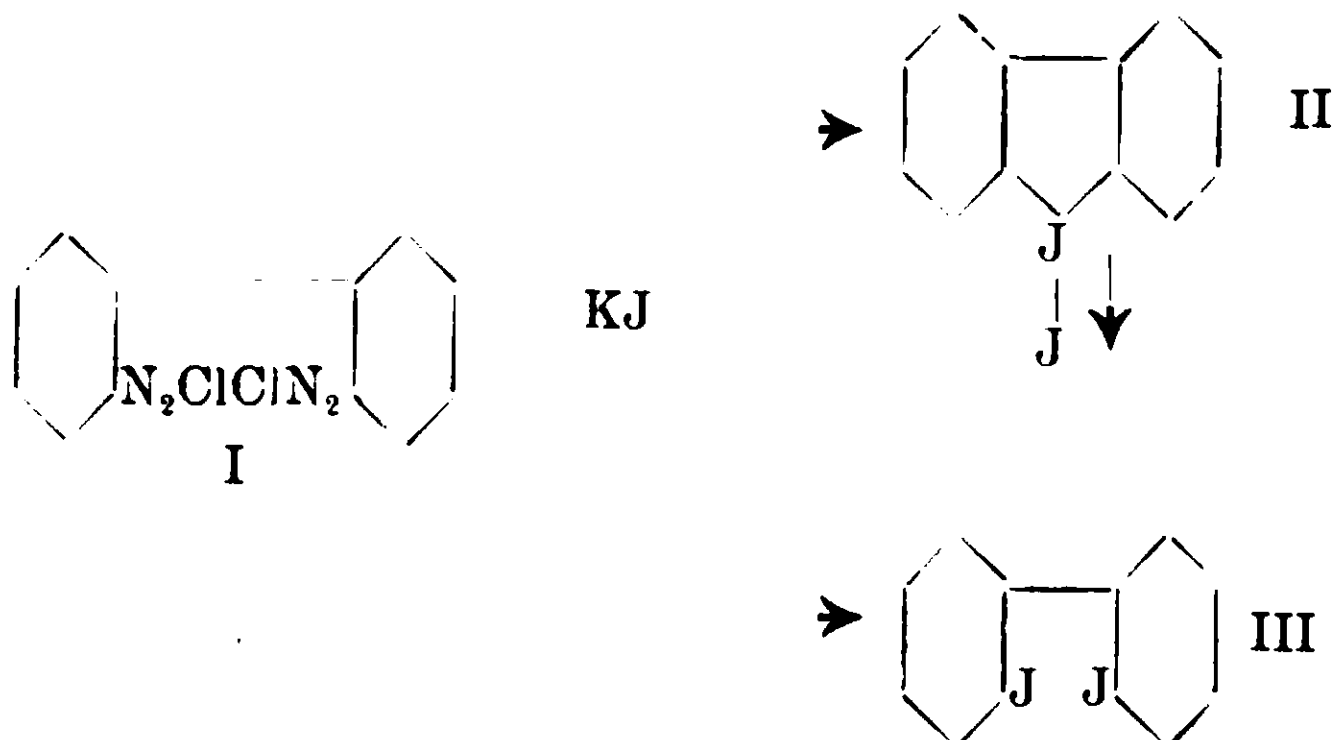
Bologna, Laboratorio di chimica generale R. Università, 1909.

Di un omologo dell'idrato di difenileniodonio. (Idrato di ditolileniodonio).

Nota III di L. MASCARELLI e F. PIRANI.

(Giunta il 5 luglio 1910).

La spiccata tendenza che ha lo iodio a costituire anelli eterociclici di cinque termini legandosi in catena chiusa con quattro atomi di carbonio [fatto questo che uno di noi ebbe a dimostrare lo scorso anno ([1])] faceva prevedere, che la stessa reazione, assai semplice, per cui dal cloruro da o-o'-bisdiazodifenile (I) si passa direttamente al ioduro di difenileniodonio (II), allora interpretata secondo lo schema

N_2ClClN_2 I — KJ → II (J / J) → III (J J)

potesse effettuarsi anche quando, invece del diazoderivato di difenile, si impiegasse un qualunque suo derivato sostituito nel nucleo.

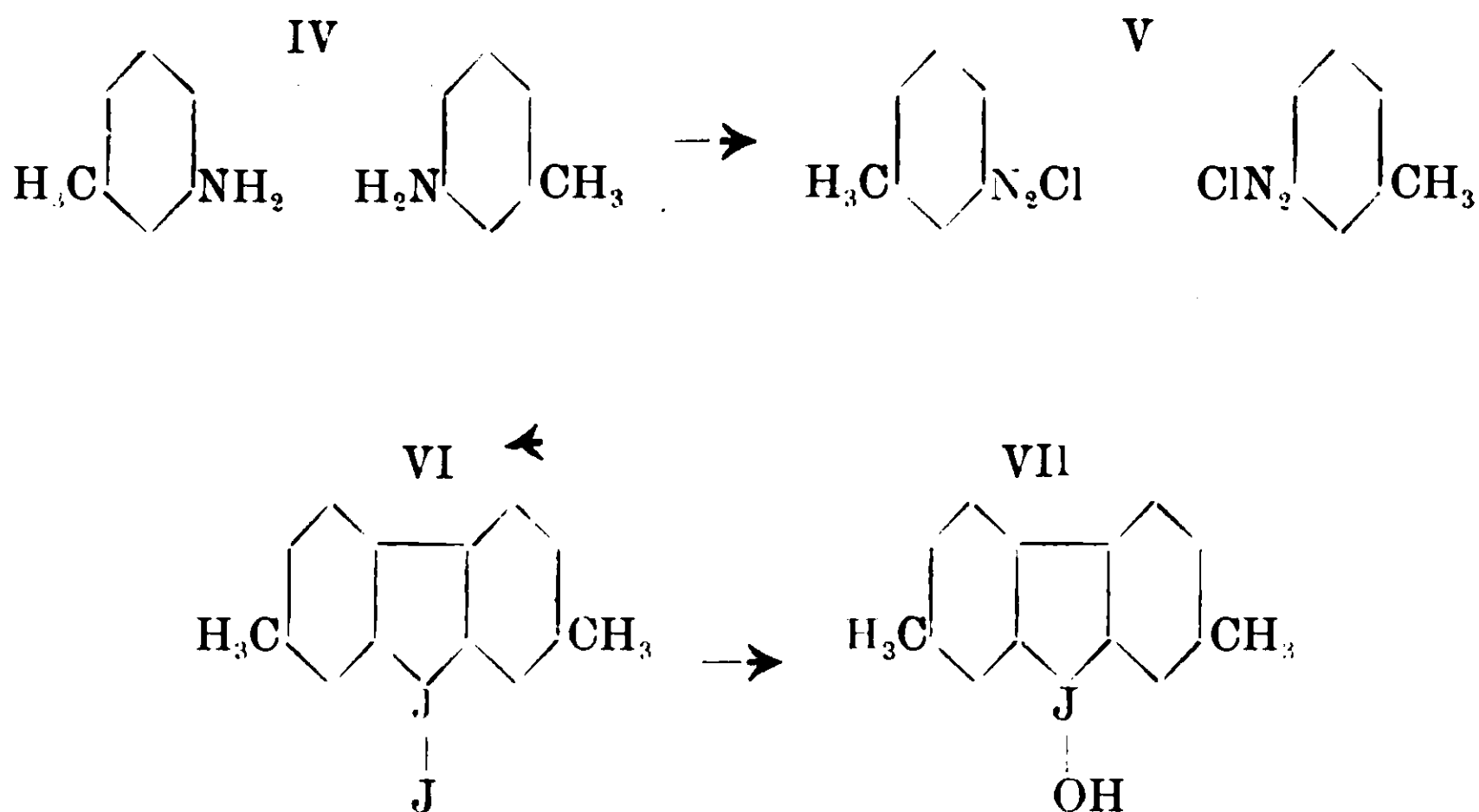
Le ricerche in proposito sono giá bene avviate: per ora ci limitiamo a descrivere i risultati avuti partendo dal 4.4'-dimetil-difenile o paraditolile.

La via seguita è analoga a quella fatta per la preparazione dell'idrato di difenileniodonio: a chiarirla, meglio che le parole serve lo schema seguente:

([1]) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, *16*, II, 562 (1907); id., *17*, II, 580 (1908), e Gazz. chim. ital. *38*, II, 619 (1908).

IV: H_3C — NH_2 H_2N — CH_3 → V: H_3C — N_2Cl ClN_2 — CH_3

VI ← VII

VI: H_3C — CH_3, J — J → VII: H_3C — CH_3, J — OH

Nel trattamento del cloruro di bisdiazoditolile (V) con ioduro potassico si ottiene subito una massa insolubile nera. che, dopo conveniente purificazione, si presenta in polvere bruniccia. dalla quale l'ossido d'argento umido mette in libertà una sostanza a reazione fortemente basica. La soluzione acquosa alcalina dà tutte le reazioni di precipitazione delle basi iodoniche. Da questa appunto, con ioduro potassico, si ebbe un precipitato lievemente giallo. che ricristallizzato da molta acqua, si presentò in minuti cristallini gialli dal punto di fusione 200-206°. L'analisi elementare mostrò che esso ha la composizione corrispondente alla formula $C_{14}H_{12}J_2$ (composizione questa che spetterebbe all'o-o' diiododitotile. che dovrebbe pure ottenersi nella reazione effettuata, ma che per la scarsità di sostanza con cui si operò, non potè essere ancora isolato). Siccome le proprietà della sostanza basica corrispondono perfettamente a quelle delle basi iodoniche ed inoltre la stessa reazione da uno di noi applicata (loc. cit.) all'o-o'-diamidodifenile ha già mostrato che oltre o-o'-diiododifenile si forma prevalentemente ioduro di difenileniodonio, così è da ritenersi fin d'ora che la reazione presupposta sia avvenuta anche in questo caso e che si tratti perciò dell'idrato di ditolileniodonio. contenuto nella soluzione acquosa. e capace di dare sali come tutte le altre basi iodoniche finora note e di cui il ioduro è isomero dell'o-o'-diiododitotile.

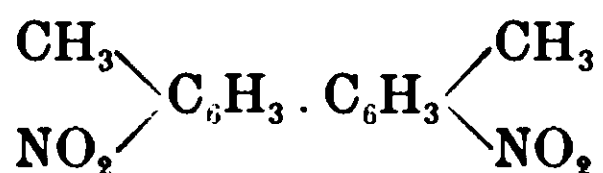
Il rendimento in ioduro di ditolileniodonio (VI). che si ha direttamente dall'azione del cloruro di bisdiazoditolile (V) con ioduro potassico, è anche in questo caso buono. precisamente come suc-

cedeva per la trasformazione del bisdiazodifenile in ioduro di difenileniodonio.

Come già accennammo per la piccola quantità di prodotto a nostra disposizione non ci fu ancora possibile studiare a fondo le proprietà di questo nuovo omologo dell'idrato di difenileniodonio nè di alcuni nuovi derivati del paraditolile. che molto facilmente si potranno da tale sostanza preparare. È quanto faremo in un prossimo studio.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione del 2-2'-dinitro-4-4'-dimetildifenile:

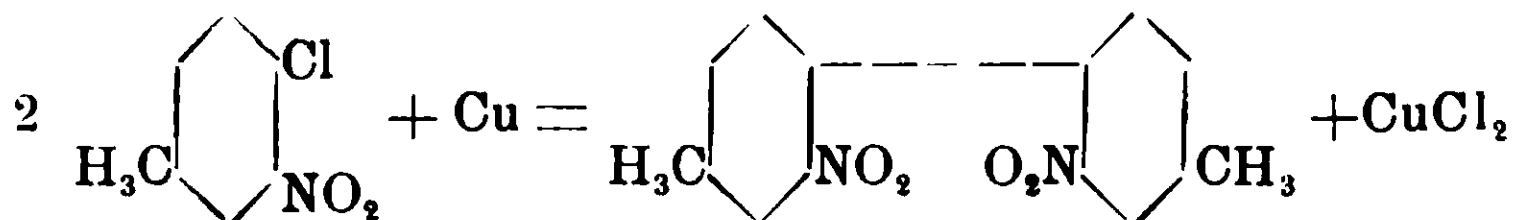
$$\begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix} \rangle C_6H_3 \, . \, C_6H_3 \langle \begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}$$

Venne in parte preparato seguendo il processo di Niementowski (¹), cioè trattando il cloruro del diazoderivato corrispondente all'1.3.4-metilnitro-amidobenzolo con polvere di rame umida: in questo caso, come dimostrò Niementowski. due nuclei benzolici si attaccano fra loro costituendosi un legame nella posizione ove prima esisteva il gruppo amidico e si origina il derivato nitrico del ditolile. In questa reazione avemmo rendimento alquanto scarso, perchè contemporaneamente si formò una certa quantità di paraclorometanitrotoluolo insieme con altri prodotti, che non vennero esaminati (probabilmente nitrocresolo). Però potemmo ottenere lo stesso dinitroditolile con buonissimo rendimento partendo dal p-cloro-m-nitrotoluolo, che si forma nella reazione precedente. Per questo applicammo il metodo usato da Ullmann e Bielecki (²) per passare dall'o-cloronitrobenzolo all'o-o'-dinitrodifenile e già da uno di noi seguito con buon risultato altra volta (³).

Il cloronitrotoluolo (ottenuto nella preparazione precedente) venne separato per distillazione con vapor di acqua dai prodotti che l'inquinavano; l'olio giallo, che così distillava, venne dibattuto in imbuto a rubinetto con soluzione di idrato sodico, poi con acido cloridrico per eliminare il nitrocresolo e la clorotoluidina eventualmente formatisi, finalmente fu lavato con acqua. Seccato su

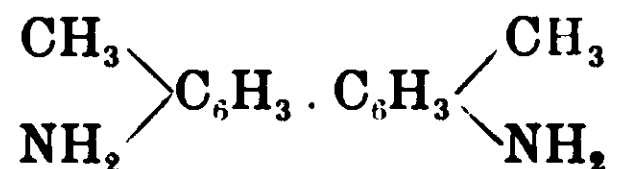
(¹) Ber. d. d. Ch. Ges., *34*, 3327 (1901).
(²) Ber. d. d. Ch. Ges., *34*. 2176 (1901).
(³) Mascarelli e Benati, Gazz. ch. it., *38*, II, 619 (1908).

cloruro di calcio. venne distillato frazionatamente e si raccolse la porzione bollente a 255-260° (p. eb. del prodotto puro: 260-261° a 745 mm.).

Per effettuare la reazione:

$$2\ H_3C\text{-}C_6H_3(Cl)(NO_2) + Cu = H_3C\text{-}C_6H_3(NO_2)\text{—}C_6H_3(NO_2)\text{-}CH_3 + CuCl_2$$

si aggiunse a piccole porzioni una certa quantità (di poco superiore al teorico) di polvere di rame al cloronitrototuolo, mantenuto entro un palloncino munito di refrigerante a ricadere, ad una temperatura prossima al suo punto di ebollizione. Finita l'aggiunta del rame si scaldò ancora per mezz'ora. Il prodotto della reazione, che è una massa pastosa nerastra, venne, dopo raffreddamento, estratto a ricadere con benzolo, dal quale, per concentrazione si ebbero cristalli aciculari gialli, fondenti a 138°: Dopo ricristallizzazione dall'alcool. la sostanza era in bellissimi aghi giallo-oro, fondenti a 140°, punto di fusione che si conviene al 2.2'-dinitro-4.4'-dimetildifenile.

Preparazione del **2-2'-diamido-4-4'-dimetildifenile**:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3 \,.\, C_6H_3\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Lo si ottenne riducendo con stagno e acido cloridrico il composto nitrico, secondo le indicazioni di Niementowski [1]. Lo purificammo estraendo con acqua cloridrica la soluzione eterea dell'amidoderivato greggio e riprecipitando dal cloridrato la base mediante ammoniaca. Il prodotto, cristallizzato dall'alcool, fondeva esattamente a 120°.

Passaggio al derivato diazoico e successiva iodurazione del **2-2'-diamido-4 4'-dimetildifenile**.

Grammi 10 circa di o-o'-diamidoditolile vennero sciolti in 45 gr. di acido cloridrico diluito con 50 cc. d'acqua: alla soluzione mantenuta sotto 0° venne aggiunta una soluzione di gr. 7,5 di nitrito

(1) Ber. d d. Ch. Ges. *34*, 3329 (1901).

sodico in 30 cc. di acqua; avuto il cloruro del diazoderivato lo si scompose trattandolo con una soluzione di gr. 20 di ioduro potassico in 50 cc. d'acqua. Durante l'aggiunta del ioduro si separò in seno al liquido una sostanza catramosa nera semisolida. Questa. col riposo, si rapprese in massa solida e potè essere separata dalla parte liquida. La parte solida venne estratta con etere. che asportò una sostanza oleosa nerastra. la quale mostrava tendenza a cristallizzare: questa porzione, che è da ritenersi costituita in gran parte da o-o'-diiodioditolile, non ancora descritto nella letteratura, non potè essere purificata dalle impurità a causa della scarsità di prodotto.

La polvere bruna invece. che l'etere lasciò indisciolta, venne dibattuta con anidride solforosa, con che divenne più chiara, poi si trattò con ossido di argento umido e alla temperatura di 60° circa. Già a freddo, ma più rapidamente a caldo, l'ossido di argento dà una soluzione fortemente basica. Dal liquido acquoso venne riprecipitato lo ioduro della base. che è una polvere quasi bianca appena precipitata, ma che tosto diventa leggermente gialla. Questo precipitato fu cristallizzato ripetutamente dall'acqua, dove è assai poco solubile anche alla ebollizione: si ottenne in minuti cristallini giallicci, che a 200° cominciano ad imbrunire e a 265° fondono scomponendosi.

L'analisi elementare di questo prodotto ha dato i numeri corrispondenti a quelli richiesti pel ioduro di ditolileniodonio (VI).

Infatti:

Gr. 0,2136 di sost.. diedero gr. 0.3076 CO_2 e gr. 0.0592 di H_2O.

Gr. 0.1780 di sost.. diedero gr. 0,1928 di AgJ (metodo Carius).

Quindi. in 100 parti:

Calcolato per $C_{14}H_{12}J_2$: C 38,73: H 2,79: J 58.48.

Trovato: C 39,28: H 3.10; J 58.52.

Bologna, Laboratorio di chimica generale R. Università, settembre 1909.

Il cicloesano come solvente crioscopico. (Sul comportamento crioscopico ed ebullioscopico dei chetoni sciolti in cicloesano).

Nota IV di L. MASCARELLI e I. MUSATTY.

(*Giunta il 5 luglio 1910*).

Uno studio più ampio sul comportamento dei chetoni sciolti in cicloesano era necessario per spiegare alcune anomalie già riscontrate [1] per tale classe di sostanze e specie poi per decidere a quali cause doveva attribuirsi l'anomalia crioscopica assai forte, che mostra il cicloesanone.

Fin dalla I Nota [2] su questo argomento uno di noi attribuì tale contegno anomalo del cicloesanone al separarsi di quest'ultimo assieme al solvente che gelava e aggiungeva: « Il comportamento del cicloesanone richiede particolare menzione, poichè sarebbe questo il primo caso in cui si verifica la formazione di cristalli misti tra sostanze contenenti reciprocamente i gruppi — CH_2 — e — CO —. Qui però può nascere il dubbio che l'anomalia sia di altra natura, che si tratti cioè di un fenomeno di tautomeria presentato dal cicloesanone: esperienze in proposito sono in corso di studio ».

Abbiamo quindi voluto completare le nostre ricerche, anche perchè le esperienze di Mannich [3], che ottenne derivati acetilici dal cicloesanone e di altri chetoni, dànno la conferma del fenomeno di tautomeria su menzionato.

Diciamo subito che i fatti nuovi riscontrati sono tali, che devono far ammettere fra le cause della forte anomalia crioscopica anche quella della solubilità allo stato solido fra cicloesanone e cicloesano, e questo quando anche (per le ragioni che esporremo) non lo si sia potuto dimostrare direttamente coll'analisi, come si fece pel caso della piperidina e cicloesano [4].

Tutti i chetoni sperimentati (tranne il benzile $C_6H_5CO \cdot COC_6H_5$) diedero valori più elevati dei teorici contrariamente a quanto fanno

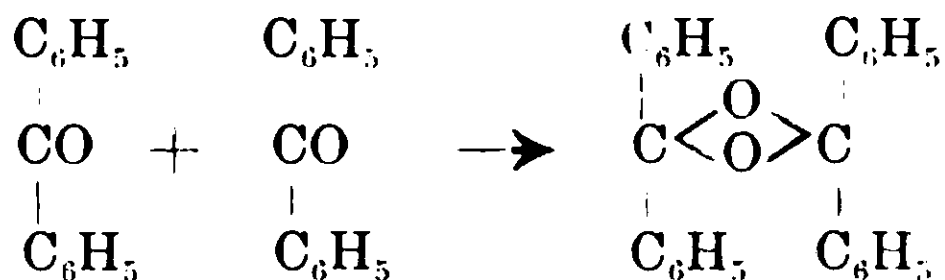
(1) Mascarelli, Rend. R. Acc. dei Lincei *17*, II, 494 (1908).
(2) Gazz. Chim. Ital., 37, I, 527 (1907).
(3) Ber. d. deut. Ch. Ges., *1906*, 1594; *1908* 564.
(4) Mascarelli e Costantino, Rend. R. Acc. dei Lincei, *18*, II 104 (1909).

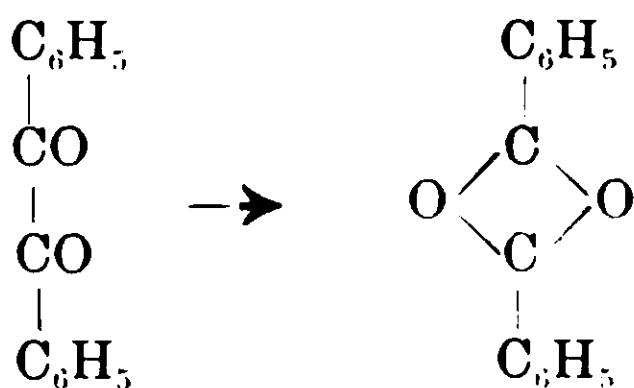
se sciolti in altri idrocarburi (1). I chetoni coi quali sperimentammo sono: acetone, metiletilchetone, acetilacetone, etere acetacetico, acetofenone, benzofenone, o-metilcicloesanone, p-metilcicloesanone, canfora, benzile. L'anomalia più o meno spiccata può essere interpretata con due ipotesi:

1°) che essi reagiscano in forma enolica, per cui l'anomalia dipenda dalla associazione delle molecole dovuta alla presenza di ossidrile:

2°) che l'associazione sia prodotta dalla presenza del gruppo CO caratteristico dei chetoni.

Uno di noi ha già preso in considerazione (loc. cit.) le due ipotesi ed anche dato lo schema secondo il quale può interpretarsi avvenga l'associazione: però per decidere fra le due ipotesi occorreva sperimentare con sostanze chetoniche, che non potessero reagire in forma enolica: tali ad es. il benzofenone, il benzile. Il benzofenone ci diede per via crioscopica ed ebullioscopica in cicloesano pesi molecolari superiori al teorico: ciò fa supporre, che l'associazione avvenga per la presenza del gruppo CO, per cui, volendoci attenere allo schema già altra volta proposto, si avrebbe pel benzofenone l'accoppiamento di due molecole:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ | & & | \\ C & <\!\begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}\!> & C \\ | & & | \\ C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array}$$

Purtroppo il benzile non è solubile a freddo in cicloesano: per via ebullioscopica ottenemmo valori normali. Uno schema analogo al precedente si presta ad interpretare questo contegno, poichè la vicinanza di due gruppi CO nel benzile ci permette di immaginare la trasposizione:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ & C & \\ O & & O \\ & C & \\ & | & \\ & C_6H_5 & \end{array}$$

(1) Beckmann, Zeit. f. Ph. Ch., 2, 715 (1888); Biltz, id. id., 27, 529 (1898).

Avremmo voluto sperimentare con altre sostanze aventi simile costituzione, ma la loro poca solubilità in cicloesano ce lo impedì.

Tuttavia le considerazioni che siamo per esporre ed il comportamento anomalo dell'etere acetoacetico e del cicloesanone conducono ad ammettere, che i chetoni sciolti in cicloesano possano reagire anche in forma enolica: in appoggio tornano, oltre le ricerche già citate di Maunich, anche quelle di Hàncu [1], che ottenne derivati acetilici da sostanze chetoniche appartenenti alla serie grassa.

E' noto che quelle sostanze contenenti l'aggruppamento — $CO . CH_2$ — si comportano alle volte come se contenessero il gruppo — COH : CH —.

Una serie di considerazioni, che non esporremo qui, ha condotto appunto ad ammettere, che i due isomeri si possono isolare solo allo stato solido: allo stato fluido (cioè di fusione o di soluzione) le due forme tautomere sono presenti contemporaneamente in equilibrio. Per riconoscere poi il rapporto fra le quantità dei due isomeri in una miscela si preferiscono i metodi fisici, i quali hanno il vantaggio di non produrre alterazione alcuna sulle condizioni di equilibrio delle due forme e questo perchè detti metodi si fondano unicamente sulle relazioni tra le proprietà fisiche dei corpi e la loro costituzione. Così non si comportano invece i reattivi, che individuano una sola forma, l'enolica o la chetonica; poichè è evidente che reagendo essi con una sola delle forme, spostano l'equilibrio in modo da produrre la completa conversione della sostanza con cui possono combinarsi.

L'uso dei metodi fisici ha dimostrato, che il solvente esercita una influenza importante, sia nelle condizioni d'equilibrio, sia nella velocità con cui l'equilibrio si raggiunge. Fra i metodi fisici adoperati alla determinazione del rapporto fra le quantità delle due forme tautomere presenti in soluzione vi è anche il metodo crioscopico. Esso è una applicazione della osservazione fatta già dal Raoult, confermata dal Paternò e dal Beckmann, e constatata da parecchi altri sperimentatori, che le sostanze ossidrilate sciolte in idrocarburi dànno pesi molecolari più elevati dei teorici: un corpo tautomero, capace cioè di reagire in forma enolica, dovrà quindi

(1) Ber. d. d. Ch. Ges. *1909*, 1052.

essere più o meno anomalo, ed il valore di tale anomalia potrà servire di misura approssimativa per giudicare della quantità dell'una o dell'altra forma. Così l'Auwers [1], che per primo applicò tale metodo, usando come solvente il benzolo dapprima, la naftalina poi, potè notare, che, in molti casi in cui il corpo sciolto può reagire anche in forma enolica, si ottengono realmente valori superiori pel peso molecolare.

Dalle esperienze di Wislicenus, Traube, Brühl, Claisen, Stobbe, Rabe, Dimroth, Michael ed altri non appare ancora ben chiaro se sulla facilità con cui può presentarsi la forma enolica o la chetonica abbia influenza la proprietà associante o dissociante del solvente, oppure la natura della sostanza sciolta: con ogni verisimiglianza vi avranno influenza entrambe. Se però si tien calcolo che in taluni casi si è osservato che i mezzi non dissociati favoriscono la forma enolica, nel cicloesano (solvente associante in alto grado) la forma enolica dovrà aver maggiore tendenza a stabilirsi. Se questo si ammette si trova la spiegazione del comportamento anomalo non solo dei chetoni, ma della maggior parte delle sostanze che vennero studiate in cicloesano.

PARTE SPERIMENTALE.

In questa parte riportiamo i dati ottenuti coi vari chetoni con cui vennero fatte le misure: sul comportamento del cicloesanone sciolto in cicloesano preferiamo riferire in una prossima nota. Aggiungiamo poi le curve nella figura quì unita, le quali furono tracciate seguendo lo stesso metodo della Nota II.

Il cicloesano era della fabbrica Poulenc Frères di Parigi, fu purificato per trattamento con miscela solfonitrica: solidificava a 6°,2, bolliva a 81-81°,5. L'orto ed il parametilcicloesanone provenivano anche dalla stessa fabbrica: tutti gli altri prodotti furono acquistati da Kahlbaum a Berlino, vennero opportunamente ricristallizzati o ridistillati, dei chetoni quelli liquidi furono purificati passando pel composto bisolfitico.

[1] Zeit. f. Phys. Ch., *12*, 689 (1894); *15*, 33 (1894); *18*, 595 (1895); *21*, 337 (1896).

A) *Crioscopia.*

Sperimentammo coi seguenti chetoni sciolti in cicloesano:

Solvente: *cicloesano*; p. solid. 6°.2.

Corpo sciolto: *acetone* = C_3H_6O = 58; p. eb. 56°,5.

Numero d'ordine	Conc. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare (k = 200)	$^1/_{100}$ di molecola di sostanza in 100 gr. solvente	Deviaz. del peso molec. teorico p. 100
1	0.844	2,16	78.2	1,5	34.5
2	1,455	2,99	97,3	2.5	67,2
3	2,326	4,93	94,8	4.0	63,8
4	3.111	6,42	96.9	5.4	67,2
5	0.314	0.87	72.3	0.5	24.7
6	0,559	1,52	73,6	0,9	26,9
7	1,591	3.91	81,4	2.7	40,3
8	2,842	6,42	88,5	4.9	52,6

Corpo sciolto: *metiletilchetone* = C_4H_8O = 72; p. eb. 80° a 763 mm.

9	0,946	2,22	85,2	1,3	18,3
10	2,100	4,50	93,3	2.9	29,6

Corpo sciolto: *acetilacetone* = $C_5H_8O_2$ = 100; p. eb. 137° a 763 mm.

11	0,593	1,12	106.0	0.6	6.0
12	1,623	3,02	107.5	1.6	7,5
13	2.650	4.88	108,6	2,6	8,6
14	4.000	6.97	114.8	4.0	14,8
15	4,783	7.99	119,7	4,8	19.7
16	0,838	1,55	108,1	0.8	8.1
17	1,486	2,75	108,1	1,5	8,1
18	2,501	4,50	111,1	2.5	11,1

Corpo sciolto: *etere acetacetico* = $C_6H_{10}O_3$ = 130; p. eb. 181° a 765 mm.

19	0.757	1,09	139,0	0,6	6,9
20	1.835	2,35	156,2	1,4	20,1
21	2.953	3,62	163.1	2.3	25,5
22	5.577	5.55	201,0	4,3	54,6

Corpo sciolto: *acetofenone* = C_8H_8O = 120; p. eb. 201° a 766 mm.

23	0,405	0,67	121,0	0,3	0,8
24	1,094	1,78	122,9	0,9	2,4
25	3,055	4,53	134,9	2,5	12,4
26	4,983	6,60	151,0	4,1	25,8
27	0,804	1,26	127,7	0,7	6,4
28	2,170	3,22	134,8	1,8	12,3
29	3,787	5,36	141,3	3,2	17,7
30	6,111	7,72	158,3	5,1	31,9
31	8,670	9,64	179,9	7,2	49,9
32	10,720	10,82	198,2	8,9	65,2

Corpo sciolto: *benzofenone* = $C_{13}H_{10}O$ = 182; p. f. 46°.

33	0,470	0,48	195,8	0,3	7,6
34	1,478	1,48	199,7	0,8	9,7
35	3,583	3,36	213,3	2,0	17,2
36	5,669	4,93	230,0	3,1	26,4
37	0,480	0,56	171,3	0,3	—
38	1,310	1,33	197,0	0,7	8,2
39	3,008	3,02	199,2	1,6	9,4
40	1,655	1,73	191,4	0,9	5,2
41	5,346	4,91	217,8	2,9	19,7

Corpo sciolto: *o-metilcicloesanone* = $C_7H_{12}O$ = 112; p.e. 162°-4 a 764 mm.

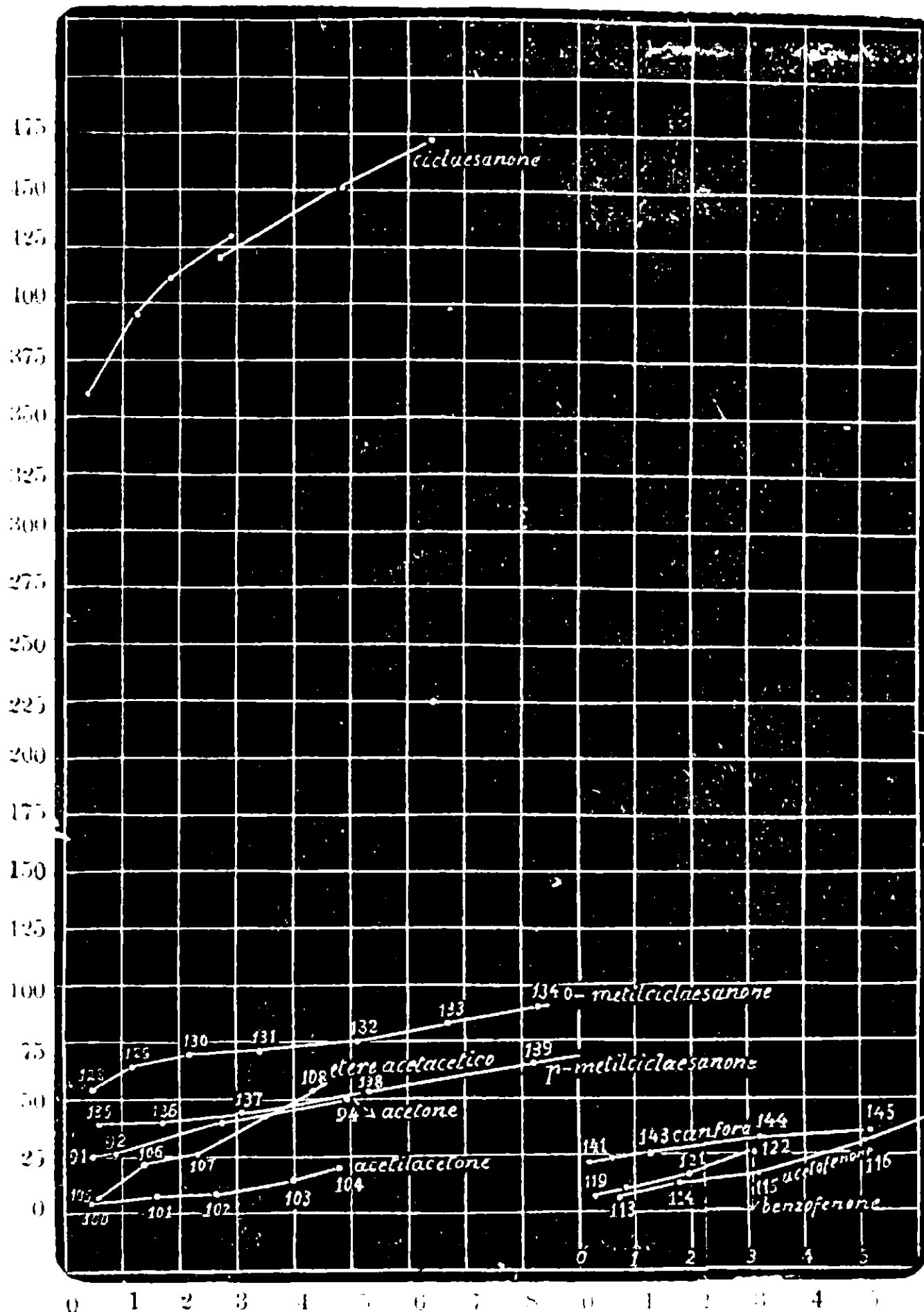
42	0,526	0,60	175,4	0,5	56,6
43	1,339	1,46	183,4	1,2	63,8
44	2,445	2,60	189,8	2,2	69,5
45	3,861	4,04	191,2	3,4	70,8
46	5,743	5,86	196,0	5,1	75,0
47	7,508	7,32	205,1	6,6	83,1
48	9,330	8,78	212,5	8,3	89,7

Corpo sciolto: *p-metilcicloesanone* = $C_7H_{12}O$ = 112; p.e. 168° 9 a 762 mm.

49	0,697	0,90	155,0	0,6	38,4
50	1,985	2,54	156,3	1,8	39,5
51	3,530	4,44	159,0	3,1	42,0
52	5,913	6,88	171,9	5,3	53,5
53	9,243	9,96	185,6	8,2	65,7
54	10,850	11,32	191,6	9,7	71,1

Corpo sciolto: *canfora* = $C_{10}H_{16}O$ = 152: p. f. 176°.

55	0,305	0,33	185,1	0,2	21,8
56	0,876	0,94	186,5	0,6	22,7
57	2,062	2,14	192,7	1,3	26,8
58	4,844	4,85	199,8	3,2	31,4
59	7,909	7,65	207,7	5,2	35 4

Con questi dati vennero costruite le curve della figura.

Concentrazione in $\frac{1}{100}$ di gr. molecola per 100 gr. di solvente.

Molti chetoni con cui sarebbe stato interessante sperimentare si mostrarono insolubili a freddo in cicloesano. così ad esempio: fenantrenchinone, benzoino, benzile, ecc.

B) *Ebullioscopia.*

Determinammo la costante di innalzamento molecolare del cicloesano usando come corpi sciolti le sostanze seguenti che sono da ritenersi presumibilmente normali: naftalina, stilbene, difenile, benzoato fenilico, trifenilmetano, esaidroesaclorobenzolo. La serie di misure che qui riportiamo conduce al valore medio di k = 27.5

Solvente: *cicloesano*; p. eb. 81-81.5°.

Corpo sciolto: *naftalina* = $C_{10}H_8$ = 128:

Numero d'ordine	Concent. in gr. per 100 gr. solvente	Innalzamento termometrico	Costante k
60	0.928	0.20	27.60
61	1,768	0,38	27.51
62	2.925	0.62	27.12
63	3,409	0.73	27.41
64	4,070	0,87	27,37
65	4,501	0,97	27.59
		media	27.43

Corpo sciolto: *stilbene* = $C_{14}H_{12}$ = 180;

Numero d'ordine	Concent. in gr. per 100 gr. solvente	Innalzamento termometrico	Costante k
66	1,299	0.20	27.71
67	2,824	0.41	26,13
68	4,684	0,72	27.67
69	6,182	0,92	26,79
		media	27.10

Corpo sciolto: *difenile* = $C_{12}H_{10}$ = 154;

Numero d'ordine	Concent. in gr. per 100 gr. solvente	Innalzamento termometrico	Costante k
70	0,817	0.15	28,28
71	2,106	0,37	27,06
72	3,709	0,68	28,23
		media	27,86

Corpo sciolto: *benzoato fenilico* = $C_{13}H_{10}O_2$ = 198;

Numero d'ordine	Concent. in gr. per 100 gr. solvente	Innalzamento termometrico	Costante k
73	1,388	0.21	29.94
74	2,875	0,39	26,86
75	4,618	0,62	26,58
		media	27,79

Corpo sciolto: *trifenilmetano* = $C_{19}H_{16}$ = 244;

76	2,472	0,29	28,76
77	5,480	0,65	28.94
78	7.292	0.785	26,27
		media	27,99

Corpo sciolto: *esaidroesaclorobenzolo* = $C_6H_6Cl_6$ = 290,7;

79	1.408	0,12	24.77
80	3,227	0,31	27,93
81	5,098	0,48	27,37
		media	26,69

Con questo valore potemmo calcolare i pesi molecolari dei seguenti corpi:

Solvente: *cicloesano*; p. eb. 81-81.5°.
Corpo sciolto: *acetofenone* = C_8H_8O = 120; p. eb. 201° a 766 mm.

Numero d'ordine	Concentr. in gr. p. 100 gr. di solvente	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare (k=27,5)
82	2.147	0.40	147,6
83	4.350	0,74	161,7
84	6.864	1,15	164,2
85	9.581	1.46	180,5
		media	27.99

Corpo sciolto: *benzofenone* = $C_{13}H_{10}O$ = 183; p. f. 46°.

86	1.325	0.18	202,4
87	2.902	0.37	215,7
88	5,312	0,68	214,8
89	7.334	0,92	219,2

Corpo sciolto: *o-metilcicloesanone*=$C_7H_{12}O$=112; p.e. 162°-4 a 764mm.

90	1.713	0.32	146,9
91	4.069	0.72	155,4
92	6.418	1,12	157,6
93	8.860	1.55	157,2
94	10.580	1.86	155,8

Corpo sciolto: *benzile* = $C_{14}H_{10}O_2$ = 210: p. f. 90°.

95	0,926	0,12	212.1
96	2.302	0.30	211.0
97	3.632	0.47	212.5
98	4.836	0.61	218.0

Bologna, Laboratorio di Chimica Generale R. Università, Settembre 1909.

Il cicloesano come solvente crioscopico. Comportamento del cicloesanone sciolto in cicloesano.

Nota V di L. MASCARELLI e I. MUSATTY.

(Giunta il 5 luglio 1910).

Il cicloesanone sciolto in cicloesano presenta, rispetto agli altri chetoni, un contegno crioscopico particolare: per convincersene basta osservare la figura riguardante il comportamento crioscopico dei chetoni, riportata nella Nota precedente [1]; in quella la curva riferentesi al cicloesanone occupa una posizione tutta speciale. Questo chetone fa parte di quella serie di corpi, i quali avendo costituzione chimica analoga al cicloesano, furono sciolti in esso per stabilire se avessero facoltà di cristallizzare insieme col solvente [2].

Già a concentrazioni assai piccole i valori del peso molecolare sono così elevati, rispetto a quelli degli altri chetoni, da lasciare supporre, che l'anomalia sia dovuta anche ad altre cause e non solo ad associazione.

Il metodo diretto di analisi della fase solida, che per prima si separa nel congelamento, metodo che, come è risaputo, fu proposto da van Bijlert, non potè nel nostro caso essere applicato, perchè nessuno dei processi di dosaggio dei chetoni si mostrò di facile applicazione al dosamento del cicloesanone, nè così sensibile da permettere conclusioni sicure al riguardo. Cercammo di applicare il metodo di Fischer e Meyer [3], di Zelinsky [4], di Stracke [5],

(1) Rend. R. Acc. Lincei, *18*, II 201 (1909).
(2) Mascarelli e Benati, Gazz. chim. ital, *37*, II, 527 (1907).
(3) Liebig's, An., *190*, 145 (1878); Jour. prak. Ch. (2), *36*, 115 (1887).
(4) Ber. d. d. Ch. Ges., *30*, 1541 (1897).
(5) Monatshefte für Chemie, 12, 524 (1891); *13*, 299 (1892); 14, 270 (1893).

di Petrenko-Kritschenko e Lordkipanitze [1], tentammo il dosamento per mezzo del nitrofenilidrazone e del bromofenilidrazone, ma tutti questi procedimenti, per ragioni che qui sarebbe troppo lungo esporre, non ci diedero risultati attendibili. Si dovette quindi cercare di risolvere la questione per via indiretta. E se le prove fatte non hanno lo stesso grado di certezza, che ci offre l'analisi, tuttavia i valori ottenuti sono tali da non potersi dubitare, che il cicloesanone sia capace di formare cristalli misti col cicloesano. Tale asserzione è suffragata dai fatti che seguono.

Se il comportamento crioscopico anomalo del cicloesanone è dovuto a separazione della sostanza sciolta col solvente nel gelarsi di questo, tale anomalia deve scomparire quando si determini il peso molecolare del cicloesanone in cicloesano col metodo ebullioscopico [2]. La costante ebullioscopica del cicloesano venne già da noi determinata [3]: come media di una serie concordante di misure fu trovato $k = 27.5$. Determinammo quindi ebullioscopicamente il peso molecolare del cicloesanone e trovammo valori oscillanti fra 145-154 (teorico 98). Se si considera che il metodo crioscopico conduce a valori 5-6-7 volte maggiori del teorico e che (come si ricava dalle numerose esperienze, che si incontrano nella letteratura) in generale l'associazione diminuisce di poco per una differenza di soli 75 gradi, quale è quella che si ha fra le temperature di ebollizione e di congelamento del cicloesano. ben s'intende come questa sola esperienza basti a porre fuori dubbio, che un'altra deve essere la causa della forte anomalia crioscopica.

Ci accertammo che le misure ebullioscopiche fatte con cicloesano fossero attendibili, cioè che in esse non intervenisse un errore causato dalla tensione di vapore, che può avere il chetone (p eb. 155°) alla temperatura di ebollizione del cicloesano (p. eb. 81°) determinando di confronto il peso molecolare del cicloesanone in benzolo (p. eb. 80°.5) Siccome si sa che i chetoni non sono associati in benzolo, così si dovevano ottenere valori normali. Questo l'esperienza confermò pienamente.

Di confronto coi valori avuti pel cicloesanone possiamo ri-

(1) Ber. d. d. Ch. Ges., *34*, 1702 (1901).

(2) Garelli, Gazz. chim. Ital. *23*, II, 370 (1893) e Bruni, Feste Lösungen Ahrens Sammlung, VI.

(3) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, *17*, II, 498 (1908).

chiamare quelli ottenuti dalle misure crioscopiche per gli omologhi o-metilcicloesanone e p-metilcicloesanone (riportati nella Nota IV, l. c.): questi valori oscillano rispettivamente fra 175-212 e fra 150-192 (teorico 112): a grandi concentrazioni essi hanno quindi la molecola doppia. All'esame ebullioscopico l'o-metilcicloesanone ha dato valori oscillanti fra 147-156 (teorico 112). Se si istituisce un confronto fra i valori avuti pel cicloesanone e quelli ottenuti per l'o-metilcicloesanone col metodo ebullioscopico, si trova che questi due corpi presentano approssimativamente la stessa anomalia. Se ne arguisce che, se il cicloesanone non potesse cristallizzare insieme col cicloesano, dovrebbe dare col metodo crioscopico pesi molecolari compresi fra 1-2 volte il normale.

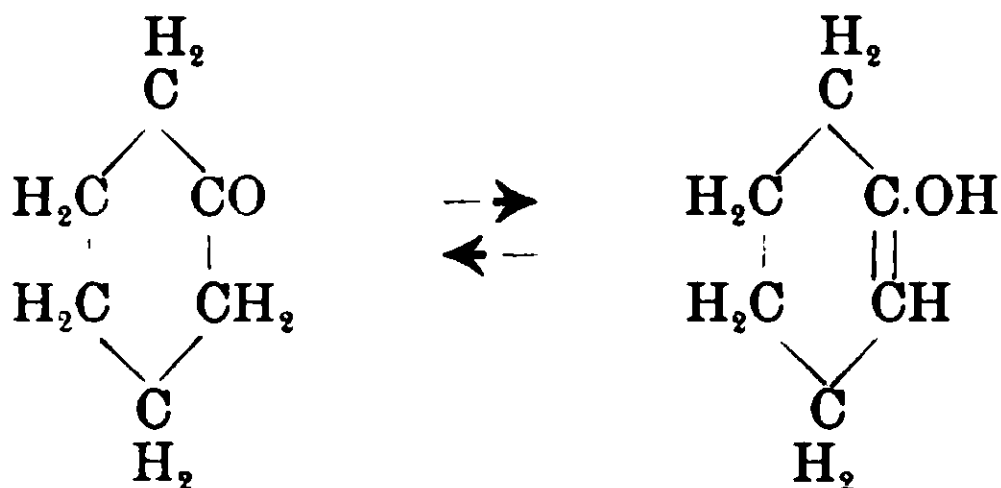
Riteniamo dunque che:

1° il cicloesanone è capace di formare soluzione solida col cicloesano;

2° anch'esso, inoltre, si mostra associato in cicloesano, associazione che è per lui e per i suoi omologhi dello stesso ordine di grandezza di quella riscontrata per gli altri chetoni.

Una questione di fondamentale importanza era tuttavia quella di stabilire se la formazione di cristalli misti fra le sostanze in parola fosse dovuta alla proprietà dei gruppi -CO- e -CH_2- di cristallizzare insieme, di stabilire cioè se i detti aggruppamenti fossero isomorfogeni, oppure se il cicloesanone potesse dar luogo a soluzione solida, perchè capace di funzionare nella forma tautomera, comportandosi quindi come un fenolo parzialmente idrogenato: ciò per analogia con quanto fanno cicloesano e fenolo, cicloesano e cicloesanolo.

Che il cicloesanone possa reagire in forma enolica venne dimostrato da Mannich [1]. Si può ammettere quindi in soluzione un equilibrio secondo lo schema:

```
        H2                          H2
        C                           C
      /   \                       /   \
  H2C       CO        —>      H2C       C.OH
   |         |        <—       |        ||
  H2C       CH2               H2C       CH
      \   /                       \   /
        C                           C
        H2                          H2
```

[1] Ber. d. d. Ch. Ges., *39*, 1594 (1906).

Oltre che fondarci su alcune esperienze crioscopiche (del resto non numerose) che si riscontrano nella letteratura riguardo al comportamento di sostanze differenti fra loro solo per i gruppi -CO- e $-CH_2-$, noi abbiamo voluto accertarci (con misure estese a corpi, che presentassero costituzione chimica analoga e differissero fra loro per i gruppi sopra detti, ma che non potessero reagire nella forma enolica) che è da escludersi in tal caso la solubilità allo stato solido. I risultati avuti al riguardo verranno pubblicati fra poco. Perciò riteniamo, che la causa della solubilità allo stato solido tra cicloesanone e cicloesano dipenda dalla proprietà del cicloesanone di funzionare come fenolo tetraidrogenato, non essendovi ragione che i gruppi -CO- e CH_2- fungano da isomorfogeni solo in queste due sostanze.

E' ammissibile che nella soluzione in cicloesano vi sia equilibrio tra la forma enolica e la chetonica, per tal guisa che solo una piccola porzione di sostanza sia presente allo stato enolico. All'atto del congelamento si separa nella fase solida una certa quantità di cicloesanone enolico: ne segue una rottura dell'equilibrio fra le due forme tautomere presenti, per la quale si rigenera una nuova quantità di forma enolica, il processo continua finchè non si è separata la quantità di cicloesanone, insieme col cicloesano, corrispondente alla solubilità reciproca allo stato solido delle due sostanze a quella data concentrazione e per modo che resti sempre costante per una data temperatura il rapporto tra la forma enolica e quella chetonica nella fase liquida. Si tratterebbe qui di un fenomeno analogo a quello presentato da quei reattivi, che individuano una sola delle due forme tautomere e che ne turbano in modo analogo l'equilibrio.

Il fatto, prima menzionato, che i chetoni sciolti in benzolo si comportano normalmente, ci spiega i valori teorici trovati crioscopicamente pel cicloesanone sciolto in benzolo, come pure quelli normali avuti usando come solvente il p-xilolo, che, come venne dimostrato da Paternò e Montemartini [1], ha comportamento analogo al benzolo.

Riassumendo. noi riteniamo:

[1] Gazz. chim. ital., *24*, 197, 205 (1894).

Che nel caso del cicloesanone sciolto in cicloesano si sommino tre cause di anomalia crioscopica:

1°) associazione dovuta al gruppo -CO-;

2°) associazione dovuta a presenza di ossidrile per tautomeria:

3°) formazione di soluzione solida fra i due corpi.

PARTE SPERIMENTALE.

Il cicloesano era della fabbrica Poulenc Frères di Parigi: venne purificato con miscela solfonitrica, solidificava a 6°,2 e bolliva a 81-81°,5. Dalla stessa fabbrica proveniva il cicloesanone: lo si purificò passando pel relativo composto bisolfitico, bolliva a 155° e 762mm.

A) Crioscopia.

Anzitutto volemmo controllare i valori già ottenuti altra volta [1] rideterminando il peso molecolare del cicloesanone in cicloesano: i valori ora ottenuti riconfermano pienamente quelli già pubblicati. Entrambi ci servirono a costruire la curva relativa al cicloesanone nella figura già pubblicata nella Nota IV (l. c.).

TAVOLA I.

Solvente: *cicloesano*, p. eb. 81-81°,5, p. solid. 6°,2.

Corpo sciolto: *cicloesanone* $= C_6H_{10}O = 98$: p. eb. 155° a 762mm.

N. d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 200$)	1/100 di molecola di sostanza in 100 grammi di solvente	Deviazione del peso molecolare teorico per 100
A					
1	0,364	0,16	454.5	0,36	363
2	1,070	0.44	486,4	1.09	396
3	1,755	0,70	501,5	1,79	411
4	2,885	1,11	519,8	2,94	430
B					
5	2,684	1,05	511,3	2,74	421
6	4.738	1,75	541.5	4,83	453
7	6,276	2,24	560,3	6,40	471

(2) Gazz. chim. ital., 37, II. 527 (1907).

La parte A è ricalcolata dai dati già pubblicati nella Nota I (1).
Poi eseguimmo ancora le seguenti misure crioscopiche:

TAVOLA II.

Solvente: *benzolo.*

Corpo sciolto: *cicloesanone* = $C_6H_{10}O$ = 98.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 51$)
8	0,692	0,36	98,0
9	1.326	0,69	98.0
10	3.168	1,62	99,7
11	4.480	2,26	101,0
12	5.971	2,98	102.1

TAVOLA III.

Solvente: *p-xilolo.* ($k = 43$).

Corpo sciolto: *cicloesanone* = $C_6H_{10}O$ = 98.

13	0,758	0,33	99,0
14	2,338	1,02	98,6
15	4,838	2.00	104,0
16	6,622	2,64	107.8
17	0.574	0,25	98,7
18	1,475	0,63	100.6
19	2,595	1,07	104,3
20	4,198	1.74	103,7
21	6,618	2,66	107,0

B) **Ebullioscopia.**

La costante di innalzamento molecolare del cicloesano fu già da noi determinata e posto $k = 27.5$ (2). Ora vi studiammo il contegno ebullioscopico del cicloesanone.

(1) Gazz. chim. ital., *37*, II, 527 (1907).
(2) Rendic. R. Acc. Lincei, *17*, II, 498 (1908).

TAVOLA IV.

Solvente: *cieloesano*; p. eb. 81°.

Corpo sciolto: *cicloesanone* $= C_6H_{10}O = 98$; p. eb. 155°.

Numero d' ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 27,5$)
22	1,210	0.22	151.4
23	2,334	0.44	146,1
24	4,644	0.85	150.4
25	6,250	1.12	153,7
26	0,891	0.16	153,3
27	1.000	0.19	144.9
28	2.029	0,38	147,0
29	3,412	0.63	149.1
30	5,235	0.95	151,7

Per le ragioni esposte nell'introduzione determinammo ancora ebullioscopicamente il peso molecolare del cicloesanone in benzolo.

TAVOLA V.

Solvente: *benzolo*; p. eb. 80°,5.

Corpo sciolto: *cicloesanone* $= C_6H_{10}O = 98$; p. eb. 155°.

Numero d' ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 26$)
31	0.822	0.22	97.1
32	1,779	0.46	100,6
33	3,079	0,78	102.6
34	4,343	1,09	103,6
35	0.754	0.20	98.0
36	1,958	0.50	101.8
37	2,821	0.70	104,8
38	4.198	1.04	105,0

Riguardo al comportamento ebullioscopico e crioscopico degli altri chetoni, di cui si fa cenno nella introduzione vedi nota IV (l. c.).

Bologna, Laborat. Chimica Generale R. Università, Settembre 1909.

Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati.

Nota III di L. MASCARELLI e V. BABINI

(*Giunta il 5 luglio 1910*).

In alcuni lavori precedenti [1], compiuti da uno di noi assieme al Dott. Pestalozza, già ci proponemmo di studiare il comportamento crioscopico tra composti aromatici ed i relativi derivati esaidrogenati.

Basandoci sui dati sperimentali, poco numerosi del resto, sino allora noti, si poteva essere indotti a credere, che fossero capaci di dare cristalli misti composti a catena chiusa coi loro derivati idrogenati fino a che, ben inteso, gli atomi di idrogeno addizionati non togliessero la struttura ciclica.

Le esperienze [2] fatte da noi nel 1907, portarono invece alla conclusione che, ogniqualvolta si sciolga la sostanza esaidrogenata nel relativo composto aromatico, non si osserva anomalia crioscopica; se poi si scioglie il composto aromatico nel relativo esaidrogenato. si ha anomalia spiccata, la quale venne attribuita a formazione di cristalli misti fra le due sostanze. A fare accettare queste conclusioni però, erano troppo scarse le sostanze allora prese in esame e questo tanto più perchè, per la natura stessa dei corpi cimentati, non si potè sperimentare che per una sola sostanza aromatica sciolta nel relativo derivato esaidrogenato, mentre il caso inverso era stato verificato per sette coppie di sostanze.

Ciò nullameno. fino d'allora noi pensavamo che il fenomeno fosse anche più generale di quanto non apparisse dalle prime ri-

(1) Lincei, 1907, II, 567, opp. Gazz. chim. ital., *38*. I, 38 (1908); Lincei, 1908, I, 601, opp. Gazz. chim. ital., *39*. I, (1909).
(2) l. c.

cerche e attribuivamo a proprietà isodimorfiche il fenomeno presentato dai corpi in questione.

Una conferma di questo, l'avemmo più tardi nello studio dell'equilibrio nel sistema fenolo-cicloesanolo (1).

Ora noi, proseguendo le ricerche sperimentali su tale argomento, siamo in grado di riportare qui i risultati avuti con una nuova serie di composti.

Le coppie di sostanze che vennero studiate sono le seguenti:

1) Dicicloesile ($C_{12}H_{22}$ sciolto in difenile ($C_{12}H_{10}$);
2) Dicicloesiletano ($C_{14}H_{26}$) sciolto in dibenzile ($C_{14}H_{14}$);
3) Decaidronaftalina ($C_{10}H_{18}$) sciolto in naftalina ($C_{10}H_8$);
4) β-Decaidronaftolo ($C_{10}H_{18}O$) sciolto in β-naftolo ($C_{10}H_8O$);
5) Benzoilcicloesilamina ($C_{13}H_{17}ON$) sciolto in benzanilide ($C_{13}H_{11}ON$);
6) Benzanilide ($C_{13}H_{11}ON$) sciolto in benzoilcicloesilamina ($C_{13}H_{17}ON$);
7) Esaidroesaclorobenzolo ($C_6H_6Cl_6$) sciolto di esaclorobenzolo (C_6Cl_6);
8) Esaclorobenzolo (C_6Cl_6) sciolto in esaidroesaclorobenzolo ($C_6H_6Cl_6$).

Inoltre volevamo far misure colla coppia:

9) Esaidroesabromobenzolo ($C_6H_6Br_6$) sciolto in esabromobenzolo (C_6Br_6);
10) Esabromobenzolo (C_6Br_6) sciolto in esaidroesabromobenzolo ($C_6H_6Br_6$);

senonchè, dopo aver preparato queste sostanze, ci accorgemmo che non era possibile far letture crioscopiche, usando esabromobenzolo come solvente, perchè esso fonde annerendo e contemporaneamente sublima, fenomeni questi che non permettono di trarre conclusioni sicure dai dati che in tal caso l'esperienza offre. L'esaidroesabromobenzolo poi, diede luogo a sviluppo di abbondanti vapori di bromo a temperatura di poco superiore al suo punto di fusione, mostrando così di decomporsi.

Le coppie di sostanze qui enumerate rispondono tutte, come facilmente si vede, alla condizione di essere costituite di un corpo il quale contiene uno o più nuclei del tipo aromatico e dal derivato rispettivo completamente idrogenato.

Il compito di queste ricerche ci fu assai semplificato dalla gentilezza del capitano d'artiglieria Ipatiew, il quale cortesemente

(1) Lincei, 1908, 1, 601; Gazz. chim. ital., *39*, I, 218 (1909).

ci fornì alcuni prodotti da lui preparati col metodo di idrogenazione sotto alte pressioni e in presenza di nichel (1): queste sostanze sono il dicicloesile, il dicicloesiletano, la decaidronaftalina e il decaidronaftolo. Di ciò sentitamente lo ringraziamo. Delle altre sostanze, alcune vennero acquistate dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino ed impiegate dopo opportuna purificazione; altre vennero preparate, come sarà detto più avanti. L'apparecchio crioscopico usato fu quello solito di Bechman, che già servì nelle esperienze anteriori: il termometro era diviso in centesimi di grado; tutte le determinazioni vennero fatte per precauzione in corrente di aria secca e priva di anidride carbonica. Anche qui le sostanze liquide vennero pesate entro pallottoline di vetro tarate.

La natura delle sostanze scelte era tale che permise, in alcuni casi, di studiare promiscuamente il comportamento di uno stesso corpo, sia che funzionasse da solvente crioscopico, sia da sostanza sciolta, e precisamente ciò venne fatto colla benzoilcicloesilamina e la benzanilide, coll'esaclorobenzolo e l'esaidroesaclorobenzolo. Anche per le coppie dicicloesile e difenile, decaidronaftolo e naftolo avremmo voluto usare il dicicloesile (p. solid + 4) e il decaidronaftolo (p. f. 100), ma la quantità di prodotto a nostra disposizione era troppo esigua.

Siccome parecchie sostanze non furono ancora usate quali solventi crioscopici, così riportiamo nella prima parte i risultati ottenuti per stabilire le relative costanti di depressione molecolare (K); nella seconda parte poi esponiamo i risultati delle determinazioni crioscopiche.

I.

Determinazione delle costanti di depressione molecolare.

Benzanilide: $C_6H_5CO . NHC_6H_5$; p. f. 161°.

Venne preparata dall'anilina e anidride benzoica (2) e purificata per ripetuta cristallizzazione dall'alcool.

Nella determinazione della costante K si impiegarono come corpi sciolti: naftalina, dibenzile e benzoato fenilico, che si ritennero presumibilmente normali.

(1) Ber. d. d. Ch. Ges. *40*, 1281, (1907).
(2) Ber. d. d. Ch. Ges. *32*, 2123 (1899).

Corpo sciolto: *naftalina* (p. molec. 128).

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Δ	K
1	0,611	0,42	87.95
2	1,322	0,97	93.90
3	1,936	1,40	92,57
4	2,560	1.88	93,99
5	3,203	2,35	93,92
		Media	92.5

Corpo sciolto: *benzoato fenilico* (p. molec. 198).

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Δ	K
6	0.661	0.30	89.92
7	1,355	0,64	93,52
8	2,611	1.22	92,50
9	3.720	1.75	93,14
10	4.826	2,30	94,36
		Media	92,7

Corpo sciolto: *dibenzile* (p. molec. 182).

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Δ	K
11	0,648	0.36	101.0
12	1,381	0,86	113.4
13	2.872	1,80	114,1
14	5,113	2.76	98,2
		Media	106,7

Corpo sciolto: *naftalina* (p. molec. 128).

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Δ	K
15	1.239	0,91	94.02
16	2,592	1,93	95.31
17	3,911	2.86	93,62
		Media	94.32

La media di queste quattro determinazioni dà per K il valore 96,5.

La benzanilide, quantunque presenti l'inconveniente di sublimare, si mostrò buon solvente crioscopico, perchè dà sopraraffreddamenti di uno o due gradi e letture concordanti, occorre però un certo tempo prima che il termometro raggiunga la vera temperatura di solidificazione. Non si comporta però così con tutte le sostanze che vi vengono sciolte.

Secondo la regola empirica di Raoult [1] la costante dovrebbe avere il valore: $K = 197 \times 0,62 = 122$.

Qui, come in tutti i casi seguenti, non vi ha concordanza tra l'esperienza e detta regola: del resto sappiamo ora che una concordanza di tal genere non si riscontra molto spesso. Volendo calcolare il calore di fusione della benzanilide colla nota formola di van't Hoff. abbiamo per un chilogrammo di sostanza:

$$W = 0,02 \frac{434^2}{96.5} = 39,04 \text{ calorie}$$

e per una grammimolecola = 76,91 calorie.

Il valore del rapporto tra la costante di depressione molecolare ed il peso molecolare è per la benzanilide $\frac{K}{m}$ 0,49 e come tale, esso rientra nei limiti entro cui oscillano i valori di detto rapporto per la maggior parte dei solventi crioscopici. Tali limiti sono compresi tra 1.0 — 0.4, come si può scorgere esaminando le costanti crioscopiche raccolte nelle tavole del Landolt-Börnstein [2].

Benzoilcicloetilamina: $C_6H_5CONHC_6H_{11}$; p. f. 147°.

Il derivato benzoilico della cicloesilamina fu ottenuto trasformando il cicloesanone nell'ossima, poi riducendo questa a cicloesilamina con alcool e sodio [3]; trattando la base con cloruro di benzoile, secondo le indicazioni di Markownikoff [4], si ebbe il prodotto che, ricristallizzato dall'alcool diluito, era in pagliette bianche dal p. f. 147°.

[1] Comp., Rend. *95*, 1030 (1882).
[2] Phisich-Chem. Tabellen, III ediz., pag. 501-504; Anche: Bruni, Zeit. f. Elektrochemie 1905, 861.
[3] Bayer, Liebigs Ann. *278*, 10 (1894).
[4] Liebig's, Ann. *302*, 27.

Per determinare le costanti di depressione molecolare si impiegarono il trifenilmetano e il benzoato fenilico, coi quali si ebbero i valori:

Corpo sciolto: *benzoato fenilico* (p. molec. 198).

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Δ	K
18	0,701	0.40	113,0
19	1,488	1.10	146.4
20	2,724	1.92	139.6
21	4,301	2.78	128,0
		Media	132,0

Corpo sciolto: *trifenilmetano* (p. molec. 244).

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Δ	K
22	0,753	0.52	168.5
23	1,457	0,90	150.7
24	2,626	1,55	144,0
25	3,961	2,35	145.8
		Media	152.0

Come media di questi valori scegliemmo K = 142. Secondo la regola di Raoult si dovrebbe avere:

$$K = 203 \times 0.62 = 125,8$$

Il calore di fusione che si calcola per 1000 gr. di sostanza è:

$$W = 0.02 \frac{420^2}{142} = 24,85$$

da cui, per la grammimolecola si ha = 5.04. Anche il rapporto $\frac{K}{m}$ per la benzoilcicloesilamina entra nei limiti dei valori assegnati, poichè esso è = 0.7 circa.

Esaidroesaclorobenzolo: $C_6H_6Cl_6$; p. f. 157°.

Venne acquistato dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino, dopo ricristallizzazione si presentava in aghetti bianchi. Le misure della depressione molecolare, fatte con benzile, trifenilmetano, naftalina, diedero i valori:

Corpo soiolto: *trifenilmetano* (p. molec. 244).

Numero d' ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Δ	K
26	1.425	0.93	159,2
27	2,435	1.66	166,3
28	3.794	2,58	165,9
		Media	164,0

Corpo sciolto: *naftalina* (p. molec. 128).

Numero d' ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Δ	K
29	0.501	0.66	168.5
30	1,197	1,67	178.5
31	1.977	2,72	176,1
		Media	174,0

Corpo scioito: *benzile* (p. molec. 210).

Numero d' ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Δ	K
32	0.770	0.57	155,5
33	1,815	1.31	151,6
34	2,960	2.21	156,8
35	4,089	3.12	160,2
36	4,834	3.75	162.9
		Media	157,4

Noi adottammo per K la media dei valori ora trovati. cioè 165. Secondo la regola di Raoult, si calcolerebbe invece

$$K = 290,7 \times 0.62 = 180$$

L'esaidroesaclorobenzolo è un buon solvente crioscopico, poichè fonde in un liquido incoloro e gela presentando un sopra raffreddamento di circa due gradi: si ottengono letture concordanti se si agita la massa quando incomincia a gelare e poi, da ultimo, si lascia in riposo, in modo che il termometro salga fino al massimo.

Per mille grammi di sostanza si calcola il calore di fusione:

$W = 0{,}02 \frac{430^2}{165} = 22{,}41$ calorie; o per la grammimolecola $= 6{,}51$ calorie. Anche per l'esaidroesaclorobenzolo il rapporto $\frac{K}{m} = 0{,}57$ rientra nei limiti dei valori osservati finora per la maggior parte delle sostanze usate in crioscopia.

Esaclorobenzolo : C_6Cl_6; p. f. 227°.

Proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum, dopo ripetuta ricristallizzazione era in cristallini bianchi, di odore particolare.

Ci servimmo del benzile e del trifenilmetano per stabilire la sua costante d'abbassamento molecolare.

Corpo sciolto: *benzile* (p. molec. 210).

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Δ	K
37	0,727	0,77	222,3
38	1,619	1,61	208,8
39	2,851	2,74	201,8
40	4,662	4,29	197,8
		Media	207,7

Corpo sciolto: *trifenilmetano* (p. molec. 244).

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Δ	K
41	0,937	0,76	198,0
42	2,036	1,74	208,6
43	3,173	2,74	210,7
44	4,244	3,68	211,6
		Media	207,2

La media di questi valori è 207,5, valore che adottammo per K.

Neanche per l'esaclorobenzolo il valore di K trovato sperimentalmente concorda con quello empirico di Raoult, giacchè questo sarebbe di $K = 284{,}7 \times 0{,}62 = 176{,}5$.

Il calore di fusione per 1 kg. di sostanza si valuta:

$W = 0{,}02 \frac{500^2}{207{,}5} = 24{,}09$ calorie e per la grammimolecola $= 6{,}86$ calorie

Il rapporto $\frac{K}{m}$ è 0,73 circa.

Il valore assai elevato che ha la costante di abbassamento molecolare dell'esaclorobenzolo, valore che supera quello di tutte le costanti dei solventi crioscopici finora sperimentati, potrebbe fare consigliare l'uso di questa sostanza come solvente crioscopico, se esso non avesse l'inconveniente di sublimare con facilità, assai più che il relativo derivato esaidrogenato; inoltre esso presenta assai raramente il fenomeno di sopraraffreddamento sensibile, per cui occorre farvi una certa pratica prima di eseguire le misure.

II.

Misure crioscopiche.

1ª coppia { difenile: $C_6H_5 . C_6H_5$; p. f. 70,8° (Kahlbaum);
dicicloesile: $C_6H_{11} . C_6H_{11}$; p. eb. 232° a 760mm (Ipatiew).

Siccome non avevamo a nostra disposizione una quantità sufficiente di dicicloesile (p. f. + 4°) per poterlo usare come solvente crioscopico, così ci limitammo ad osservare il comportamento del dicicloesile sciolto in difenile, ed ecco i risultati:

Dicicloesile ($C_{12}H_{22}$ = 166) sciolto in difenile:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare (k = 80)
45	0,5386	0,25	172
46	1,0841	0,52	166
47	1,7322	0,82	169
48	2,5330	1,19	173
49	0,8153	0,39	167
50	1,7010	0,80	170
51	3,0131	1,36	177
52	4,5740	2,03	180

Il valore K = 80 da noi usato pel difenile è quello determinato da Eykman (1).

Come si vede dai numeri riportati, i valori del peso moleco-

(1) Zeit. f. physich. Ch., VI, 497 (1889).

lare sono tutti normali: le piccole variazioni, che si notano, non sono tali da attestare che si separi corpo sciolto assieme al solvente che gela.

2ª coppia { dibenzile: $C_6H_5CH_2 . CH_2C_6H_5$: p. f. 52 (Kahlbaum)
diciclocesiletano: $C_6H_{11}CH_2 CH_2C_6H_{11}$; p.eb. 267° a 759^m (Ipatiew).

Qui ci accontentammo di studiare il comportamento crioscopico del dieicloesiletano sciolto in dibenzile. poichè il dicicloesiletano è liquido alla temperatura ordinaria e si mantiene tale anche sotto 0°.

Dicicloesiletano ($C_{14}H_{26}$ = 194) sciolto in dibenzile.

Numero d' ordine	Concentrazioni in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare (K = 72)
53	0,5610	0,23	175
54	1.4111	0.53	191
55	2.2892	0,84	196
56	3,6270	1,21	215
57	4,9441	1,70	209
58	0,8677	0.37	169
59	2.1861	0.80	196
60	4,0552	1,42	205
61	5.4780	1,84	214

I valori avuti con questa coppia di sostanze sono poco concordanti fra loro: noi ripetemmo le determinazioni, ma sempre collo stesso risultato: tuttavia essi non sono tali da fare ammettere un comportamento crioscopico anomalo.

3ª coppia { Naftalina: $C_{10}H_8$; p. f. 79,7 (Kahlbaum).
Decaidronaftalina: $C_{10}H_{18}$; p. eboll. 188 a 760^mm (Ipatiew).

Anche per questa coppia ci dovemmo limitare a studiare il comportamento crioscopico della decaidronaftalina sciolta in nafta

lina e non viceversa, poichè il derivato decaidrogenato è liquido nelle condizioni ordinarie di temperatura.

Decaidronaftalina ($C_{10}H_{18} = 138$) sciolta in naftalina.

Numero d' ordine	Concentrazioni in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare (K = 69)
62	0,4850	0,25	134
63	1,0490	0,55	132
64	1.6601	0.92	124
65	2,4882	1.27	135
66	2,1890	1,12	135
67	3.4381	1,68	141
68	4.6980	2.29	142

In questo caso pure si riscontra un comportamento normale, come già si verificò negli analoghi precedenti.

4ª coppia { β naftolo $C_{10}H_7OH$; p. f. 122 (Kablbaum).
decaidro-β-naftolo: $C_{10}H_{17}OH$; p. f. 99-100 (Ipatiew).

Qui si sarebbe potuto impiegare il decaidronaftolo come solvente poichè esso è in bei cristalli bianchi. fondenti a 100; ma la scarsità di prodotto ce lo impedì. I risultati che avemmo adoperando il β-naftolo quale solvente, sono riassunti nella tavola seguente. Non riuscimmo ad avere valori migliori di quelli che qui riportiamo, i quali sono tutti inferiori al teorico.

Decaidronaftolo ($C_{10}H_{18}O = 154$) sciolto in naftolo:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 112,5$)
69	0,4739	0,36	148
70	0.9478	0,79	135
71	1,4890	1,19	141
72	0,4513	0,41	124
73	0,9836	0,88	126
74	1.5491	1.31	133
75	2,1562	1.81	134
76	2,5940	2,17	134
77	0.6474	0,48	152
78	1,4200	1.07	149
79	2,2061	1,70	146
80	2.9382	2.35	141

Riteniamo che tale fenomeno dipenda dal fatto, che il solvente (naftolo) offre difficoltà nello stabilire il suo vero punto di congelamento: e per vero notammo in ogni caso, che detto punto di congelamento del solvente puro si legge a temperature sempre più basso a seconda dell'intervallo di tempo con cui si effettuano le letture. Nell'ultima serie di determinazioni mantenemmo il naftolo alla sua temperatura di fusione per due giorni prima di osservare numeri abbastanza concordanti pel punto di congelamento: ed in questa serie ottenemmo difatti valori più vicini al peso molecolare normale.

Ad ogni modo questi risultati sono tali, che permettono di escludere la formazione di soluzione solida fra le due sostanze.

5ª coppia { benzanilide: $C_6H_5CONHC_6H_5$: p. f. 161°.
benzoilcicloesilamina: $C_6H_5CONHC_6H_{11}$; p. f. 147°.

Era nostra intenzione servirci dell'anilina e della cicloesilamina, senonchè il fatto che l'anilina gela sotto zero, rendeva incomodo l'operare: inoltre, essendo la cicloesilamina liquida, non potevano adoperarla come solvente. Ricorremmo quindi ai loro derivati benzoilici che, essendo solidi e facilmente purificabili, potevano entrambi essere impiegati come solvente crioscopico. Siccome nessuno di essi era stato finora usato a questo scopo, così dovemmo de-

terminare le costanti di depressione, ciò che si fece, come è detto nella Parte I.

Benzoilcicloesilamina ($C_{13}H_{17}ON$ = 203) sciolta in benzanilide:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare (k = 96,5)
81	1,9071	1,00	184
82	3,3012	1,55	205
83	4,5350	2,30	190
84	1,8261	0,90	196
85	3,3480	1.65	196
86	4,4901	2.25	194

Benzanilide ($C_{13}H_{11}ON$ = 197) sciolta in benzoilcicloesilamina:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare (k = 142)
87	1.4910	0.63	336
88	2,6111	1,20	309
89	4,0810	1.93	300

Appare evidente che qualora si sciolga il derivato esaidrogenato nel relativo non idrogenato, l'andamento dei pesi molecolari è normale, cosa questa già osservata per tutti i casi precedenti; mentre quando si sciolga la benzanilide nel corrispondente derivato esaidrogenato, si ha spiccata anomalia crioscopica.

6ª coppia { esaclorobenzolo: C_6Cl_6; p. f. 226,5° (Kahlbaum).
esaidroesaclorobenzolo: $C_6H_6Cl_6$; p. f. 157° (id.).

Entrambe queste sostanze si prestano ad essere usate come solvente crioscopico, ciò che noi facemmo dopo averne determinato le costanti di depressione molecolare (Vedi Parte I).

Esaidroesaclorobenzolo ($C_6H_6Cl_6 = 291$) sciolto in esaclorobenzolo:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 207,5$)
90	0,8217	0,60	284
91	2,6841	1.98	281
92	4,5690	3,32	286

Esaclorobenzolo ($C_6Cl_6 = 285$) sciolto in esaidroesaclorobenzolo:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 165$)
93	0,4290	0.21	337
94	1,7872	0,95	310
95	3,2901	1,67	325
96	4.4400	2,20	333
97	0,769	0,40	317
98	1,424	0,76	309
99	2.720	1,47	305
100	3,902	1.92	335

Anche per questa coppia di sostanze troviamo verificata la norma finora osservata. Sciogliendo il prodotto esaidrogenato nell'esaclorobenzolo non si hanno valori anomali. invece nel caso inverso i valori sono tutti maggiori del teorico, anzi questi valori mostrano l'andamento che frequentemente si osserva nei casi di formazione di soluzione solida: alle prime concentrazioni cioè i valori sono elevati, poi col crescere della concentrazione. diminuiscono per tornare tosto ad aumentare:

Per finire, riportiamo in una tavola le costanti che vennero determinate in queste ricerche:

	FORMOLA	p f.	Media valore K	Valore di K dedotto dalla regola di Raoult $K = m \times 0.62$	Calore di fusione per 1 kgr. di sost. $W = 0.02 \frac{T^2}{K}$	per la grammi-molecola	$\frac{K}{m}$
Benzanilide	$C_6H_5CO.NHC_6H_5$	161°	96,5	122	39.04 cal.	76,9	0,49
Benzoilcicloesilamina	$C_6H_5CO.NHC_6H_{11}$	147°	142	125	24,85 »	5.04	0,7
Esaidroesaclorobenzolo	$C_6H_6Cl_6$	157°	165	180	22,41 »	6.51	0,57
Esaclorobenzolo	C_6Cl_6	227°	207,5	176	24,09 »	6,86	0,73

Laboratorio di Chimica Generale, R. Università, Bologna, luglio 1909.

Sul comportamento crioscopico reciproco di sostanze differenti fra loro per i gruppi — CO — e — CH_2 —

Nota di L. MASCARELLI e I. MUSATTY.

(*Giunta il 5 luglio 1910*).

Per le ragioni esposte in una precedente Nota [1] ci occorreva conoscere con più precisione di quanto non appaia dalla letteratura il comportamento crioscopico di dette sostanze.

Sempre per ragioni, già allora addotte, abbiamo preso in considerazione sostanze che, pure contenendo i gruppi citati, non potessero agire in forma enolica. A ciò soddisfano evidentemente le coppie:

I { difenilmetano: $C_6H_5CH_2C_6H_5$
  { benzofenone: $C_6H_5COC_6H_5$;

II { dibenzile: $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$
   { benzile: $C_6H_5COCOC_6H_5$;

(1) Mascarelli e Musatty, Rend. R. Acc. Lincei, *18*, II, 255 (1909).

queste sostanze hanno anche il vantaggio, che tutte furono già usate come solvente crioscopico, per cui ci era facilitata la ricerca in proposito. Riassumiamo i risultati delle nostre esperienze e diamo le conclusioni, che da tali misure e dai dati, che già si trovano nella letteratura, si possono trarre circa il comportamento crioscopico reciproco.

Della costante di depressione molecolare.

Difenilmetano. — Essendoci noto privatamente, che il professore Bruni aveva nel suo laboratorio fatto eseguire ricerche, non pubblicate, sulla costante crioscopica del difenilmetano, ci rivolgemmo a lui, ed egli ci comunica quanto segue:

« Per talune ricerche, che per ora rimangono interrotte, appariva desiderabile di conoscere colla massima possibile esattezza la costante crioscopica del difenilmetano. Infatti, tale grandezza fu bensì determinata da Eykmann (¹), ma se si tolgono le sostanze anormali ossidrilate, le sue misure si limitano all'impiego della naftalina e del fenetolo come sostanze disciolte. Da esse, togliendo pure e determinazioni a concentrazioni troppo elevate (sopra 6 per cento) si calcola un valore medio di $k = 66.4$. Questo non appariva però sufficientemente dimostrato.

D'altra parte M. Padoa nel suo lavoro di laurea, eseguito sotto la mia direzione, aveva (usando il difenile e l'etere dimetilico dell'idrochinone) trovato un valore assai più alto e cioè 71. Parendomi opportuno decidere tale questione, pregai il dott. M. Amadori di ripetere esperienze su scala assai più larga e con difenilmetano di varia provenienza. Si fece perciò arrivare difenilmetano dalle fabbriche C. A. F. Kahlbaum, G. Merck e Th. Schuchardt. Il prodotto di Merck dimostrò di contenere acqua in quantità considerevole. Gli altri due invece avevano un punto di fusione soddisfacente e si fecero quindi con ognuno di essi *tre* serie di misure, sciogliendovi rispettivamente naftalina, difenile e *p*-biclorobenzolo.

Il prodotto di Merck e la quantità degli altri due furono poi sottoposti a rigorosa purificazione, distillandoli ripetutamente e raccogliendo solo la frazione che bolliva assolutamente costante, poscia

(¹) Zeit. f. Ph. Ch. *4*, 497 (1889).

sottoponendola a ripetute congelazioni frazionate. Col prodotto così purificato furono eseguite *cinque* serie di determinazioni, due con naftalina, una con difenile, una con *p*-biclorobenzolo e una con *p*-bibromobenzolo.

I risultati sono riassunti nella tabella seguente:

Solvente: *difenilmetano*, Kahlbaum:

Sostanza sciolta	Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Costante crioscopica (*k*)
naftalina: $C_{10}H_8 = 128$	1,191	0.62	66,6
	2,265	1.19	67,2
	2,863	1.50	67.0
difenile: $C_{12}H_{10} = 154$	1.034	0,445	67.7
	2,273	0.995	67,4
	4,331	1.86	66,1
p-diclorobenzolo:	1,166	0.54	68.0
$C_6H_4Cl_2 = 147$	2,174	1.00	67,6
	4,081	1,845	66,4

Solvente: *difenilmetano*, Schuchardt:

naftalina	0,812	0,425	66,9
	3,900	2,01	65.9
difenile	1,262	0,555	67,7
	2,245	0.99	67.9
	3.601	1,55	66.2
p-biclorobenzolo	1,119	0.51	67,0
	2,136	0.98	67,4
	4.002	1,815	66,6

Solvento: ***difenilmetano***, purificato in laboratorio:

Sostanza sciolta	Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Costante crioscopica (k)
naftalina	0,993	0,525	67,6
	2,024	1,07	67.6
	3.093	1,62	67,0
	1,249	0,67	68.7
	2,407	1,285	68,3
	3,537	1.86	67,3
difenile	0.986	0,435	67.9
	2.077	0,905	67.1
	3.936	1.69	66.1
p-diclorobenzolo	1,124	0,515	67,3
	3.183	1,445	66.7
	4.323	1,96	66.6
p-bibromobenzolo:	1,836	0,52	66.8
$C_6H_4Br_2 = 236$	2,795	0.80	67.5
	4.155	1.18	67.0

Si vede dai dati ora riportati, che esse sono perfettamente concordanti fra loro e dànno il valore medio generale $k = 67.2$ superiore di quasi una unità a quello di Eykman, differenza del resto pressochè trascurabile nella pratica. Il numero di Padoa è quindi invece indubbiamente troppo alto ».

Benzofenone. — Venne impiegato come solvente crioscopico da Eykman (loc. cit.) il quale vi sciolse: difenilmetano, timolo, acido fenilpropionico, aldossima. Siccome di queste sostanze quella che dà maggior garanzia di mostrare comportamento normale è il difenilmetano, così il valore di $k = 98$, dato dalle tavole del Landolt-Bornstein, è stato appunto ricavato dai valori avuti con difenilmetano. Nel caso nostro, trattandosi di decidere sul comportamento crioscopico di sostanze differenti pei gruppi — CH_2 — e — CO —, si presentava il dubbio, che il valore di k così determinato non rispondesse completamente al vero (qualora i due gruppi sunnominati potessero essere isomorfogeni). Conveniva quindi di rideterminare con altre sostanze la costante di depressione molecolare. Non occorse però far questo, perchè alcuni dati numerici

pubblicati qualche anno fa da Padoa e Galeati [1] ci permisero di calcolare il valore seguente:

Corpo sciolto:	Valori di k	Media
m-dinitrobenzolo	108,2 — 105,1 — 98.07	103,8
chinone	94,4 — 88,1 — 86.7	89.7
resorcina	107,9 — 100,6 — 93.5	100.7
	Media generale: $k =$	98.0

che, come si vede, concorda perfettamente col valore, che si ricava dai dati di Eykman.

Questo ci dice subito, che il comportamento crioscopico del difenilmetano sciolto in benzofenone è normale.

Dibenzile. — La costante di depressione molecolare venne determinata da Garelli e Calzolari [2] e posta $k = 72$. Noi avemmo occasione di rifare, per altre ricerche, alcune determinazioni su un campione di dibenzile (proveniente dalla fabbrica Kahlbaum) che ricristallizzammo tre volte dall'alcool ordinario (p. f. 51°.5 - 52°). I nostri risultati sono pienamente concordanti con quelli dei sopracitati osservatori: anche noi osservammo. che il dibenzile si presta assai bene a fare buone letture crioscopiche.

Solvente, *dibenzile:* $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$; p. f. 51°,5-52°.

Corpo sciolto, *naftalina:* $C_{10}H_8 = 128$.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico (Δ)	Costante crioscopica (k)
1	0,843	0,48	72.9
2	2,201	1.24	72.1
3	0,855	0,50	74,8
4	1.923	1,11	73.9
5	3,031	1.605	67,8
		Media:	$k = 72,3$

[1] Gazz. Ch. It., *35*, I, 189 (1905).
[2] Gazz. chim. ital., *29*, II, 268 (1899).

Col valore $k = 72$ si calcola per mezzo della nota relazione di van't Hoff il calore di fusione $w = 29,3$. Bogojawlenski e Winogradow [1] che ebbero a determinarlo sperimentalmente più tardi, trovarono:

$$w = 30.36.$$

Benzile. — Venne impiegato pel primo da Auwers [2] che ne determinò la costante ($k = 105$) con fenetolo. naftalina, dinitrotoluolo. Questo Autore non fa osservare nulla circa il contegno del benzile nel solidificare; noi notammo, che il punto di congelamento della sostanza pura va crescendo man mano che essa rimane fusa, sicchè non si ottengono letture concordanti se non si lascia fuso per lungo tempo il benzile prima di determinare la sua temperatura di solidificazione. Questo fenomeno non è nuovo e non meraviglia chi si occupa di crioscopia.

Il calore di fusione del benzile, che si calcola tenendo per k il valore 105 è $w = 20.4$, mentre sperimentalmente Bogojawlenski [3] trovò $w = 22,25$.

I. Misure crioscopiche colla coppia

difenilmetano: $C_6H_5CH_2C_6H_5$; p. f. 26°; p. eb. 259°,
benzofenone: $C_6H_5COC_6H_5$; d. f. 48°.

Le ricerche con questa coppia di sostanze ci vennero facilitate pel fatto che già nella letteratura [4] esistono determinazioni crioscopiche fatte sciogliendo difenilmetano in benzofenone. I pesi molecolari, che in questo caso si calcolano pel difenilmetano, sono (conformemente a quanto è detto sopra a proposito della costante di depressione molecolare del benzofenone) perfettamente normali (calcolato per $C_7H_{12} = 168$; trovato: 167.4; 164,6; 166.5).

Non avemmo quindi che a determinare crioscopicamente il peso molecolare del benzofenone sciolto in difenilmetano ed in questo caso pure ottenemmo valori normali:

Solvente, *difenilmetano*; p. f. 26°.

(1) Zeit. f. phys. Ch., *64*, 251 (1908).
(2) Zeit. f. phys. Ch., *30*, 300 (1899).
(3) Schriften d. Dorpater Naturfor. Ges., *13*, 1 opp. Ch. Centralblatt, 1905, II, 946.
(4) Eykman. Zeit. f. Ph. Ch. *4*, 497 (1899).

Corpo sciolto, *benzofenone* : $C_{13}H_{10}O = 182$.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 67$)
6	1,061	0.39	182,3
7	2,190	0,81	181.1
8	3,672	1,34	183,6

II. Misure crioscopiche colla coppia:

dibenzile : $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$; p. f. 51°,5-52°.

benzile : $C_6H_5COCOC_6H_5$; p. f. 95°.

Le determinazioni fatte, usando il dibenzile come solvente, condussero a valori normali pel peso molecolare del benzile:

Solvente, *dibenzile* ; p. f. 52°.

Corpo sciolto, *benzile* : $C_{14}H_{10}O_2 = 210$.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 72$)
9	0,597	0,205	209.7
10	1,398	0,485	207,5
11	2,535	0.885	206.3
12	3.652	1.240	212.1
13	0,646	0.22	211.6
14	1.433	0.50	206 4
15	2,305	0,75	221 3
16	1.103	0.38	203.9
17	2.636	0.89	213,3
18	4,671	1,56	215.6
19	6.693	2.22	217.1

Più difficili ad eseguirsi sono invece le misure, che si fecero usando il benzile come solvente. Nelle prime determinazioni. in cui si usò il dibenzile come corpo sciolto, ottenemmo pel peso mole-

colare di questo, valori assai disparati; solo ripetendo le misure ci accorgemmo che la temperatura di congelamento del benzile cresce ogni qualvolta la si ridetermina, e questo fenomeno si ripete per lungo tempo, così che i dati migliori, che potemmo avere, e che qui riportiamo, si ottennero solo dopo che il benzile fu tenuto allo stato fuso per 4-5 giorni, prima di fare la lettura del suo punto di congelamento.

Solvente, *benzile*; p. f. 95°.

Corpo sciolto, *dibenzile*: $C_{14}H_{14} = 182$.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 105$)
20	0.7787	0,42	194
21	2,411	1,25	202
22	4,103	2,19	199
23	6,195	3,34	194

Considerando la difficoltà che si ha nel fare buone letture termometriche, noi riteniamo, che i valori del peso molecolare del dibenzile, per tal modo ottenuti, siano tali da poter ammettere un comportamento normale delle due sostanze.

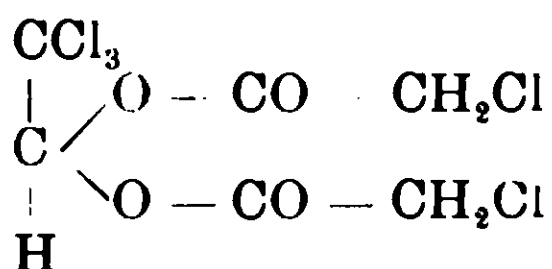
Crediamo che queste misure sebbene limitate, servano a far ammettere che le sostanze organiche differenti fra loro solo per i gruppi $—CH_2—$ e $—CO—$ hanno comportamento crioscopico normale quando vengano sciolte reciprocamente l'una nell'altra. Conclusione questa che a noi interessava mettere in rilievo, perchè di essa ci siamo giovati in una precedente Nota.

Bologna, Labor. di Chimica Generale R. Università. Febbraio 1910.

Sul monocloro acetato di cloralio.

Nota di EMILIO GABUTTI.

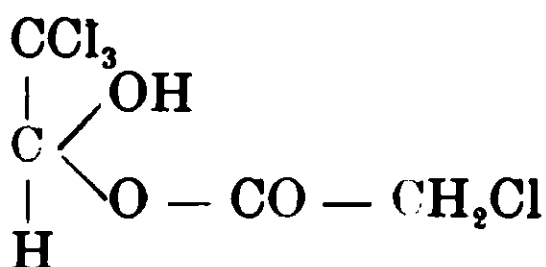
Per azione dell'acido monocloroacetico sulla tricloroaldeide anidra, in presenza di monocloroacetato sodico secco, ottenni fin dal 1899 il monocloroacetato di cloralio:

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ \mid \quad \diagup O - CO - CH_2Cl \\ C \\ \mid \quad \diagdown O - CO - CH_2Cl \\ H \end{array}$$

La preparazione di questo prodotto e le sue proprietà resi poi note in una breve pubblicazione apparsa nel successivo anno nella Gazzetta chimica italiana [1].

Per errore tipografico rimasero non pubblicate poche righe, nelle quali si parlava delle proprietà fisiche del prodotto. ed era detto che la sostanza ottenuta, accuratamente purificata e seccata su $CaCl_2$ fuso. bolliva alla pressione ordinaria di 760 mm. [2] alla temperatura di 224° C.

Recentemente Wegscheider e Späth [3] hanno preparato il monocloroacetato di cloralio per azione dell'anidride monocloroacetica sull'idrato di cloralio conseguendo anche un maggiore rendimento, cioè 83 °/₀ del teorico, mentre col mio metodo di preparazione ero arrivato a circa il 50 °/₀. Vegscheider e Späth hanno ottenuto un olio di odore simile a quello del diacetato di cloralio, bollente a 10 mm. di pressione, alla temperatura di 168° C.

All'analisi il prodotto di Wegscheider e Späth ha dato il 55,52 °/₀ di cloro. il mio 55,53 °/₀, corrispondenti alla formola $C_6H_5O_4Cl_5$ (calcolato 55,73 °/₀). restando escluso, da questa e dalle determinazioni di carbonio e d'idrogeno. da me fatte. che potesse trattarsi del monocloroacetato di cloralio idrato ($C_4H_4O_4Cl_4$):

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ \mid \quad \diagup OH \\ C \\ \mid \quad \diagdown O - CO - CH_2Cl \\ H \end{array}$$

(1) Gazz. chim. ital., XXX, I, 1900.
(2) Il prodotto venne preparato e studiato a Roma (R. Istituto chimico).
(3) Sitzungsber. der K. Akad. der Wiss. Wien, CXVIII, 1909.

Infatti all'analisi elementare:

Gr. 0,4396 di sostanza dettero gr. 0,3704 di CO_2 e gr. 0,0588 di H_2O.

Gr. 0,2260 di sostanza dettero gr. 0,5074 di AgCl.

Donde:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_5O_4Cl_5$	Calcolato per $C_4H_4O_3Cl_4$
C %	22,96	22,60	19.83
H »	1,48	1.56	1,65
Cl »	55,53	55.73	58,67

Io ho preparato recentemente col metodo proposto da Wegscheider e Späth e di nuovo col mio metodo, il monocloroacetato di cloralio ed ho ottenuto due prodotti, che risultarono poi perfettamente identici sia per il punto di ebullizione, a pressione normale e a pressione ridotta, sia per le altre proprietà, fisiche e chimiche.

Così trattati a caldo con soluzione di idrato sodico dettero cloralio e monocloroacetato sodico, non solo, ma per determinazioni complete fatte sui due prodotti, ottenni risultati perfettamente analoghi.

Siena, Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò.**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

Su alcune esperienze di diffusione.

Nota II di O. SCARPA.

Continuando lo studio del quale ho dato relazione in una nota (¹) precedente, mi son proposto di determinare l'origine (o almeno le principali cause) degli scarti fra i valori veri dei coefficienti di diffusione, e quelli che ho ricavato applicando la teoria della diffusione ai risultati delle esperienze del Vanzetti, facendo astrazione dai falsi equilibri in cui può trovarsi il sale di argento (AgCl, AgBr o AgI) prima di formare il setto nel tubo.

Come ho più volte fatto notare, essi possono verosimilmente, già a priori, essere ascritti a tre categorie: inerenti alla teonica, al metodo sperimentale e alla causa su accennata.

Scarti inerenti alla tecnica e al metodo sperimentale.

Tralasciando quelli che possono provenire da cause accidentali, (²) perchè non hanno alcun carattere sistematico, devo, anzitutto, far rilevare quanto segue:

Avendo ripetuto le esperienze di Vanzetti, usando tutte le cure necessarie, (³) ho dovuto convincermi che in *nessuno* dei casi da me sperimentati (soluzioni di HCl, di KCl, e di NaCl di diversa concentrazione) si ha in un primo tempo la formazione del *setto* descritto dal Vanzetti; ma il fenomeno procede nel modo seguente:

Se il tubo capillare ha la sezione circolare con il diametró interno di 0,5 mm., la lunghezza totale di 10 cm. nonchè la forma usata dal Vanzetti, ho osservato, dopo un periodo di circa 20 a 40 ore dall'inizio delle esperienze, un deposito sottilissimo sulle pareti del tubo (*e non mai un setto*) in oorrispondenza della regione ove s'incontrano le due soluzioni.

(¹) Nuovo Cimento, V. XX, settembre 1910, Gazz. chim. ital., (annunziato) ottobre 1910.

(²) Confronta con la nota a pagina 222 (N. C.) del citato lavoro. Ma a tal proposito ricordo che, per un errore tipografico, ivi fu scritto $+ 2 \frac{dl - x}{l-x}$ invece di $- 2 \frac{dl - x}{l-x}$ nella equazione dell'errore relativo.

(³) Vedi in seguito, e nella nota successiva, le cure usate nell'equilibrare le soluzioni.

Tale deposito assume, in generale, la forma anulare, ed è sempre più o meno sfumato e indeciso verso la soluzione dell'acido o del cloruro alcalino, mentre appare (spesso) con un limite netto verso quella del nitrato d'argento. Con il crescere del tempo esso si propaga verso quest'ultima soluzione, aumenta di spessore, e dopo qualche giorno genera un vero setto, che, in generale, dista parecchi millimetri dal punto ove si iniziò il precipitato.

Osservato a luce diretta (anche per trasparenza), il detto deposito è nella sua prima porzione pochissimo visibile, ma risalta assai bene adottando la illuminazione laterale (metodo di Tyndall) specialmente quando si esamina con una lente o con un microscopio

Se il tubo ha il diametro interno un po' maggiore, (circa mm. 1) l'inizio del precipitato ha spesso luogo non sotto forma di velo anulare, ma sotto quella di un minutissimo deposito sulla regione inferiore del tubo; deposito che poco a poco procede, s'ingrossa. assume la forma anulare e tende a formare il setto.

Alcune volte però, dopo poco tempo dall'inizio, il deposito si arresta con un limite netto, e dopo breve intervallo riprende la sua formazione ripetendo il precedente andamento; fenomeno singolare che spesso si ripete due o tre volte, originando dei depositi succedentesi lungo il tubo, tutti sfumati verso l'acido o il cloruro alcalino, e la cui spiegazione appare analoga a quella dei noti anelli di Liesegang.

Cosicchè, il Vanzetti, non avendo riferito le misure all'inizio reale del precipitato, ma bensì a quello apparente, o peggio alla posizione *del setto* (di cui egli continuamente parla), occasionò certamente una prima e notevolissima causa di errore.

Tuttavia, benchè non abbia, nelle attuali esperienze, grandissima importanza, credo opportuno di ricordare pur una causa d'errore che è caratteristica della disposizione proposta e adottata dal Vanzetti.

Egli infatti dispone il tubo di diffusione, avente la forma di U, rovesciato, e con le due gambe egualmente immerse nelle due soluzioni in esame; alle quali assegnò eguale densità (e perciò differente concentrazione) e ne impose le superficie libere allo stesso livello, pensando di aver così stabilito l'equilibrio idrostatico del sistema.

Ma è facile dimostrare che in tale disposizione, il sistema è bensì in equilibrio idrostatico all'inizio della diffusione (tempo zero), ma in generale non potrebbe più esserlo nei tempi successivi qualora la diffusione delle due sostanze avvenisse nel modo normale.

Se infatti la loro diffusione seguisse la legge di Fick, conservando i coefficienti di diffusione il valore reale, nelle due gambe del tubo dovrebbero, dopo il tempo t, essere rispettivamente entrate le quantità [1]:

$$Q_1 = C_1 S \sqrt{\frac{K_1 t}{\pi}}$$

$$Q_2 = C_2 S \sqrt{\frac{K_2 t}{\pi}}$$

dei due sali, le quali gravitando, almeno in gran parte, sulle bocche del tubo, non consentirebbero l'equilibrio idrostatico che nel solo caso in cui fosse verificata la relazione

$$\frac{C_1}{C_2} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$$

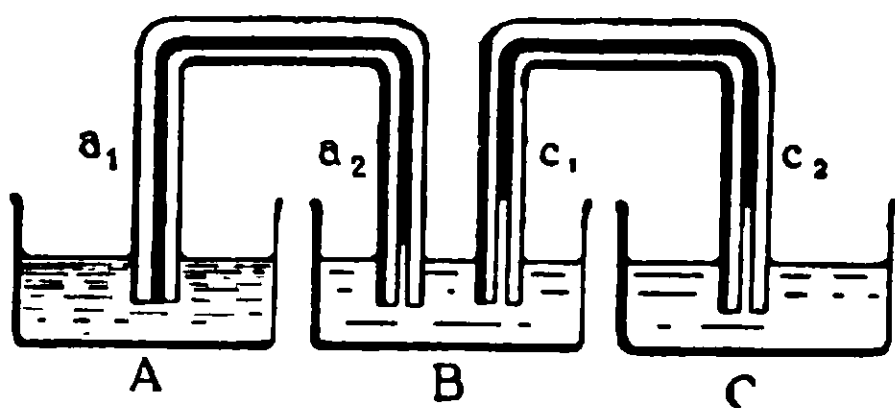



FIG. 1.

Quando ciò non sia, apparirà accelerata la diffusione di una delle due soluzioni, e ritardata l'altra; e per averne la prova ho operato nel seguente modo:

A, B, C, (Fig, 1) sono tre vaschette cilindriche della medesima capacità e ampiezza; la prima contiene una soluzione di nitrato di argento, la seconda e la terza, ad esempio, una soluzione di acido

[1] In queste equazioni C_1 e C_2, indicano le concentrazioni iniziali, S la sezione del tubo, K_1 e K_2 i coefficienti di diffusione. vedi Stefan, Wien. Ber., *79*, 1879. Ostwald, Lehrbuch. d. all. Chemie, pag.688 vol. I.

cloridrico. Le tre soluzioni hanno eguale densità e arrivano *esattamente* ([1]) allo stesso livello nei tre vasi.

Fra A e B, e fra B e C, ho poi disposto due tubi a U, abbastanza lunghi, aventi il diametro interno di circa un mm. e con le imboccature disposte rigorosamente in uno stesso piano orizzontale. Essi contengono inizialmente acqua colorata con fenolftaleina rosea, e, mediante un sostegno speciale a vite, sono calati nella posizione suddetta.

Dopo di che ho osservato come si propaga nelle loro gambe a_2, c_1 e c_2 lo scoloramento dell'indicatore, ossia come avviene in esse la diffusione dell'acido.

Ebbene, il risultato fu conforme alla teoria, poichè ho trovato che mentre in c_1 e in c_2 la regione estrema colorata si mantiene sempre sullo stesso piano orizzontale, quella in a_2 ritarda notevolmente su di essa.

Così ad esempio usando soluzioni di densità 1,06 (e quindi di concentrazione. 0,42 n. per l'$AgNO_3$ e 3,3 n. per l'HCl), ho ottenuto in 24 ore un ritardo di circa due mm. e sostituendo al nitrato di argento un sale (p. e. lo $ZnCl_2$) avente il coefficiente di diffusione assai inferiore, ho osservato ancora più vistosamente il fenomeno ([2]).

([1]) Nella nota successiva darò le particolarità del metodo che ho adottato per raggiungere questo scopo.

([2]) Per avere un'idea dell'ordine di grandezza di tal causa di errore si può calcolare, per alcune delle soluzioni sperimentate dal Vanzetti, il valore del rapporto:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{C_1}{C_2}\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

e si trova così:

$$\left.\begin{array}{l}[HCl] = 9{,}95 \text{ n.}\\ [AgNO_3] = 1{,}68 \text{ n.}\end{array}\right\} \frac{Q_1}{Q_2} = 1{,}75$$

$$\left.\begin{array}{l}[HCl] = 0{,}85 \text{ n.}\\ [AgNO_3] = 0{,}118 \text{ n.}\end{array}\right\} \frac{Q_1}{Q_2} = 2.02$$

$$\left.\begin{array}{l}[NaCl] = 0{,}41 \text{ n.}\\ [AgNO_3] = 0{,}118 \text{ n.}\end{array}\right\} \frac{Q_1}{Q_2} = 1{,}15$$

$$\left.\begin{array}{l}[KCl] = 3{,}10 \text{ n.}\\ [AgNO_3] = 1{,}68 \text{ n.}\end{array}\right\} \frac{Q_1}{Q_2} = 0{,}86$$

E si può anche calcolare facilmente l'ordine di grandezza della differenza

Ma la causa principale dei singolari risultati del Vanzetti è pur imputabile ai fenomeni di falso equilibrio.

Scarti inerenti ai falsi equilibri.

Già nella discussione che seguì la comunicazione del Vanzetti nella seduta del congresso di Padova, ho fatto notare che una causa degli scarti, piuttosto che alla idrolisi da lui ammessa, poteva ascriversi alle condizioni di falso equilibrio del cloruro di argento (o dei bromuro o dell'ioduro) prima della formazione del precipitato nel tubo.

E dalla trattazione teorica che in seguito ho sviluppato (1), è infatti facile di dedurre quale sarebbe (in tale ipotesi) il senso e la grandezza degli scarti, usufruendo della equazione:

$$X = 1 - \frac{\eta_1 \sqrt{K_1}}{\eta_1 \sqrt{K_1} + \eta_2 \sqrt{K_2}},$$

e confrontrando i valori di X che con essa si ottengono (ove si calcolino i valori di η_1 e di η_2 assnmendo per γ il valore corrispondente alla solubilità del sale di argento prodotto dalla reazione) con quelli che si deducono assumendo, ad esempio, per γ un valore corrispondente alla concentrazione della soluzione soprasatura del detto sale di argento, nel momento della formazione del precipitato.

Avviene però, che, pure assumendo i massimi valori della soprasaturazione che ragionevolmente è possibile di ammettere, un tal calcolo dà bensì ragione del segno degli scarti, ma non dà risultati sufficienti a spiegarne l'entità.

Cosicchè mi venne naturale di pensare a un altro fenomeno i quale pur ritarda la formazione del precipitato, e fa cambiare i valore che dobbiamo assumere per γ; e cioè allo stato col-

---

di pressione che agirebbe, per tal fatto, sulle due imboccature del tubo dopo un tempo t, qualora l'equilibrio non si stabilisse con continuità.

Basta infatti applicare convenientemente la equazione di Stefan: $Q = CS \sqrt{\frac{Kt}{\pi}}$. Così facendo ho trovato che dopo 24 ore si avrebbe nel 1° caso esaminato, una differenza di pressione dell'ordine di 2 mm. di acqua; fenomeno che ho pur verificato con l'esperienza usando un tubo a U munito di chiavetta, e un conveniente metodo di osservazione.

(1) Loco citato: Nuovo Cimento, XX, settembre 1910

loidale che può assumere il sale di argento all'atto della sua formazione.

E' noto infatti, fin dall'epoca di Berzelius, che trattando una soluzione sufficientemente diluita di HCl, o di un cloruro alcalino con una di $AgNO_3$, si ottiene una soluzione opalescente; osservazione estesa da Deniges al caso del ioduro, e lungamente studiata qualitativamente e quantitativamente da Lottermoser per moltissimi sali poco solubili dell'argento (AgCl. AgBr, AgJ, ecc.). E, dalle misure di Lottermoser ([1]). si deduce che la formazione dell'idrosolo di AgCl, di AgBr o di AgJ comincia ad essere completa mescolando rispettivamente le soluzioni 0,05 n. di HCl o di cloruri alcalini, o quelle 0.025 n. di HBr o di bromuri alcalini o finalmente quelle 0,01 n. di HJ o di ioduri alcalini, con quelle equiaormali di nitrato di argento.

Ora, nel dispositivo del Vanzetti, non solo la lentezza e la regolarità della reazione è favorevole alla formazione dello stato colloidale, ma, ciò che è assai notevole, fui condotto ad ammetterne la esistenza pur dalla seguente osservazione:

Calcolando, ad esempio, mediante la equazione di Stefan ([2]):

$$\gamma = C\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta\right)$$

il valore che deve avere assunto la concentrazione delle due soluzioni reagenti in quella regione del tubo ove ha luogo l'inizio del precipitato nell'istante corrispondente, (istante che, per la coppia $AgNO_3 = 0,42$ n. e $HCl = 3,3$ n., dista dal tempo zero di circa 20 ore), ho trovato, sostituendo alla X il valore osservato da Vanzetti per la medesima coppia, $\gamma = 0,01$ n. Ora, essendo questo valore mille volte maggiore di quello corrispondente alla solubilità del cloruro di argento, sarebbe assurdo ammetterlo come limite di metastabilità delle sue soluzioni soprasature, mentre, secondo le esperienze di Lottermoser, la reazione $AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$ conduce appunto per esso alla formazione (oompieta) dell'idrosolo.

([1]) Svedeberg, Herstellung Koll. Losungen, Dresden, 1909.
([2]) Per il metodo di calcolo dell'integrale, vedi la mia nota citata.

Ma che il precipitato di AgCl, nei tubi del Vanzetti, sia preceduto dalla esistenza dell'idrosolo, è indicato pur dalle particolarità della sua formazione. Seguendo infatti col microscopio (illuminando lateralmente) tale formazione, ho osservato che essa si inizia con un sottilissimo anello rivestente in forma di velo le pareti interne del tubo; forma di deposito che è caratteristica dei precipitati che assumono inizialmente lo stato colloidale (1).

Posto quindi che la formazione del precipitato non avvenga allorquando la concentrazione γ sia eguale alla solubilità del sale di argento (p. e. a 10^{-5} nel caso del AgCl) ma allorquando essa ha raggiunto un valore dell'ordine di 10^{-2}, come indicano le esperienze di Lottermoser per il cloruro di argento, e applicando la equazione

$$\gamma = C\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta\right)$$

e calcolando le η mediante le note tabelle, si ottengono ad esempio i seguenti valori di X corrispondenti alle diverse concentrazioni sperimentate dal Vanzetti.

(1) Date le difficoltà sperimentali ho tentata invano la osservazione ultramicroscopica dei granuli entro allo stesso capillare.

Acido cloridrico

Densità	Concentrazione del HCl	Concentrazione del $AgNO_3$	x sperimentale (Vanzetti)	x teorico per $\gamma = 10^{-5}$	x teorico per $\gamma = 10^{-2}$	OSSERVAZIONI
1,240	9,95 n. (!)	1,68 n.	**54,3**	58,5 (?)	**63,0 (?)**	Il calcolo teorico di x è fatto (con l'approssimazione di 0,5 mm.) prima non tenendo conto dei falsi equilibri ($\gamma = 10^{-5}$) e poi tenendo conto di questi ($\gamma = 10^{-2}$) in base alle esper. di Lottermoser
1,060	3,30 n.	0.42 n.	**66,0**	60,5	**67,0**	
1,015	0,85 n.	0,118 n.	**70,1**	61,5	**69,0**	

Cloruro di sodio

Densità	Concentrazione del NaCl	Concentrazione del $AgNO_3$	x sperimentale (Vanzetti)	x teorico per $\gamma = 10^{-5}$	x teorico per $\gamma = 10^{-2}$	x teorico per $\gamma = 2.10^{-2}$	OSSERVAZIONI
1,120	2,82 n.	0,88 n.	**54,2**	51,0	58,0	**53,0**	Id.
1,060	1,45 n.	0,42 n.	**58,2**	51,0	54.0	**55,0**	
1,015	0,41 n.	0,118 n.	**63,7**	51,0	56,0	**60,0**	

Cloruro di potassio

Densità	Concentrazione del KCl	Concentrazione del $AgNO_3$	x sperimentale (Vanzetti)	x teorico per $\gamma = 10^{-5}$	x teorico per $\gamma = 10^{-2}$	x teorico per $\gamma = 2.10^{-2}$	OSSERVAZIONI
1,240	3,10 n.	1,58 n.	**54,4**	52,0	53,5	**53,5**	Id.
1.060	1,20 n.	0,42 n.	**56,5**	53,0	54,5	**56,0**	
1,030	0,67 n.	0,29 n.	**57,7**	53.0	55,0	**56,5**	

Osservando queste tabelle si nota:

1° — Per l'acido cloridrico, i valori calcolati tenendo conto del falso equilibrio si accordano (salvo il primo che corrisponde alla enorme concentrazione 9,95 n.) meravigliosamente (data la piccola precisione delle misure) con i risultati sperimentali. E in quanto al primo si deve notare, che nelle sue condizioni sperimentali, non solo non può verificarsi, in causa della enorme concentrazione, la legge di Fick (e in realtà è ignoto il coefficiente di diffusione corrispondente), ma inoltre, è, con molta probabilità, assai instabile la condizione colloidale del precipitato in causa del forte gradiente della concentrazione.

2° — Per il cloruro di sodio, invece, si ottengono dei valori i quali dimostrano che la concentrazione γ è un poco superiore a quella 2.10^{-2}, pur essendo di tal ordine di grandezza; cioè con esso sembra favorita la posizione di falso equilibrio assunta dal cloruro di argento prima di formare il precipitato [1].

Fenomeno che pur si avvera per il cloruro di potassio.

Concludendo: ho dimostrato, qualitativamente e quantitativamente, che la causa principale degli scarti fra i valori sperimentali del Vanzetti e i risultati della teoria della diffusione, e quindi fra i valori dei coefficienti di diffusione che ho dedotto dai suoi risultati sperimentali, e quelli reali, può attribuirsi allo stato colloidale che, probabilmente, è assunto dal cloruro di argento prima di formare il precipitato nel tubo.

[1] Ho creduto inutile di affinare maggiormente i calcoli (necessariamente molto laboriosi) per ricercare una maggior concordanza con i risultati del Vanzetti; l'ordine di approssimazione già raggiunto essendo più che sufficiente per il nostro scopo. Ricordo tuttavia che si può facilmente dimostrare come basta ancora un piccolo aumento di γ (di qualche decimo) per aumentare di molto la concordanza suddetta.

Napoli, Laboratorio di elettrochimica del Regio Politecnico, novembre 1910.

Su alcune esperienze di diffusione.

Nota III di O. SCARPA.

Nella nota precedente, ho dimostrato ohe la principale causa degli scarti fra i risultati delle esperienze di diffusione del Vanzetti, e i valori calcolati in base alla teoria della diffusione e ai dati di solubilità del cloruro di argento può at ribuirsi, oltre che alla invisibilità dell'inizio del precipitato, alle condizioni di falso equilibrio che può assumere questo sale, prima di precipitare nel tubo di diffusione.

Mi sono quindi proposto di determinare sperimentalmente se tali condizioni sussistono costantemente quando si applichi un tai metodo, oppure se sia possibile di ottenere, almeno in alcuni casi, dei risultati che (entro ai limiti degli errori casuali, e di quelli di esso caratteristici) si accordano con la suddetta teoria.

Ho quindi ripetuto le esperienze del Vanzetti operando con l'acido cloridrico e oon i cloruri di sodio e di potassio, ohe, di tutti i sali da lui sperimentati, offrono evidentemente il massimo interesse, non solo perchè son ben noti i loro coefficienti di diffusione, e ben nota, e particolarmente vicina alle condizioni ideali, è la loro dissociazione elettrolitica; ma anche perchè mi sembrò fin dall'inizio delio studio, particolarmente difficile di ammettere per essi la conclusione del Vanzetti, cioè che la loro presunta idrolisi sia la causa precipua del fenomeno

Ho adoperato perciò il seguente dispositivo sperimentale:

I due vasetti cilindrici contenenti le soluzioni (p e. di $NaCl$ e di $AgNO_3$), hanno il diametro di 60 mm. l'altezza eguale a 30 mm. e il bordo accuratamente arrotato. Essi sono disposti su un sostegno di vetro munito di tre viti calanti, che permettono di stabilire la *perfetta orizzontalità del piano in cui giace il loro bordo.*

I tubetti capillari sono lunghi 100 mm. in totale, oon le gambette verticali di 20 mm., e il loro diametro interno è di 0,5 mm.

Essi appoggiano, accavallati, sul bordo dei due vasi, e pescano egualmente nelle due soluzioni di eguale densità.

L'equilibrio idrostatico iniziale è raggiunto rigorosamente nel seguente modo:

Dopo riempiti con la massima cura fino allo stesso livello i due vasetti (stimando a occhio per traguardo), disposi fra essi uno speciale equilibratore, costituito da un tubo a U avente nella regione estrema le due gambe a_1 e a_2 assai più sottili della orizzontale ($b_1 b_2$). Questa porta due chiavette a tre vie ($c_1 c_2$) e una bolla centrale D. (*Figura 1*).

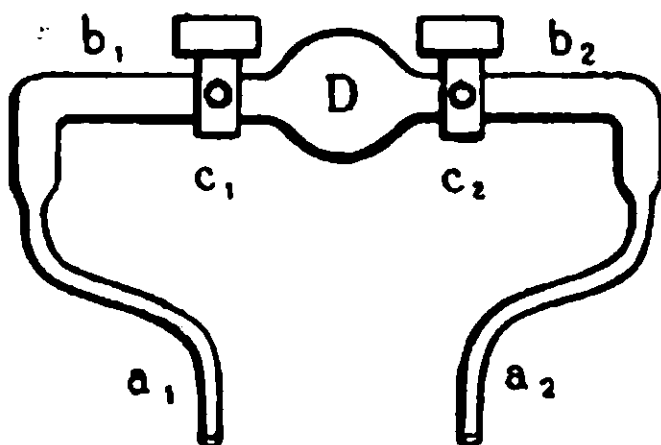



FIG. 1.

La regione a_1—b_1 viene riempita con la stessa soluzione di $AgNO_3$, in esperimento e analogamente la b_2—a_2 con l'altra (p. e. di NaCl); la regione centrale D è invece completamente piena di una soluzione (p. e.) di $NaNO_3$ avente esattamente la stessa densità delle due laterali.

Per effettuare comodamente, e a perfezione, tali riempimenti si usufruisce delle due chiavette a tre vie.

Tal tubo, così riempito, vien disposto con le due gambe sottili immerse (egualmente) nelle due soluzioni omonime dei vasetti, e, essendo convenientemente disposte le due chiavette, esso permette di stabilire (e con rapidità) un perfetto equilibrio idrostatico, correggendo i piccoli errori della precedente operazione senza inquinare in alcun modo le soluzioni in esame. Tal tubo viene così lasciato in posto anche durante la disposizione dei capillari, dei quali, per facilitare i confronti, ne pongo almeno tre in parallelo per ogni coppia di vasi; ma dopo di ciò, e dopo chiuse le chiavette, esso viene rimosso con ogni cura.

Ebbene i risultati furono i seguenti:

In taluni casi, e specialmente quando i tubetti capillari furono lavati con soluzioni di cianuro potassico, per togliere tutte le tracce dei precipitati provenienti dalle precedenti operazioni, per quanto essi siano poi stati ripetutamente e accuratamente risciacquati con acqua corrente, ho avuto risultati che talvolta

raggiungono, o anche sorpassano, quelli singolari del Vanzetti; ossia sussistono, probabilmente, le posizioni di falso equilibrio; ma in un numero grandissimo di casi (dal cinquanta all'ottanta per cento) e specialmente quando ho usato tubi dai quali furono asportati soltanto con una corrente d'acqua i depositi delle precedenti operazioni, che lasciarono tracce debolissime aderenti alle pareti, i risultati si accordarono assai bene con quelli della teoria che prescinde dalla esistenza dei falsi equilibri.

Cosicchè fui indotto ad usare il seguente metodo sperimentale:

Dopo di aver ottenuto, nel tubetto capillare, un primo deposito (la cui posizione è in generale molto differente dalla teorica) cho risciaquato il tubo oon acqua, ed ho ripetuta l'esperienza pre edente. Risoiacquato poi nuovamente il tubo con acqua ho per la terza volta ripetuto l'esperienza, ed ho così seguitato ad operare fino a ohe sovrapponendosi i successivi e sottilissimi precipitati, ne sia divenuta sempre più visibile la regione ove si inizia la loro formazione [1], e sempre più difficile la esistenza del falso equilibrio.

Ed ecco i miei risultati, di cui ognuno è medio di almeno sei esperienze:

[1] Naturalmente le misure sono tutte riferite non al *setto*, ma all'*inizio* del precipitato, che fu sempre osservato con una lente, usufruendo della *illuminazione laterale*.

Acido cloridrico

Densità	Concentrazione del HCl	Concentrazione del $AgNO_3$	x (*Scarpa*)	x (*teorico*)	x (*Vanzetti*)	OSSERVAZIONI
1,060	3,31 n.	0,42 n.	60,6	60,5	66,0	Per calcolare il valore teorico di x (senza tener conto dei falsi equilibri) fu assunto $\gamma = 10^{-5}$; e il calcolo fu fatto con l'approssimazione di 0,5 mm.
1,015	0,85 n.	0,118 n.	62,0	61,5	70,1	

Cloruro di sodio

Densità	Concentrazione del NaCl	Concentrazione del $AgNO_3$	x (*Scarpa*)	x (*teorico*)	x (*Vanzetti*)	OSSERVAZIONI
1,060	1,45 n.	0,42 n.	51,5	51,0	58,2	Id.
1,015	0,41 n.	0,118 n.	51,2	51,0	63,7	

Cloruro di potassio

Densità	Concentrazione del KCl	Concentrazione del $AgNO_3$	x (*Scarpa*)	x (*teorico*)	x (*Vanzetti*)	OSSERVAZIONI
1,060	1,20 n.	0,42 n	53,5	53,0	56,5	Id.
1,015	0,40 n.	0,118 n.	54,5	53,5	?	

Ma benchè questi miei risultati siano già notevolmente concordanti con la teoria, io credo ancora necessario di conchiudere (come già nella prima nota) sulla inapplicabilità del metodo adottato dal Vanzetti per lo studio quantitativo della diffusione. E ciò non soltanto per la piccola precisione delle misure, e per gli errori sistematici, che esso comporta, ma anche perchè *non è possibile di fondare delle determinazioni su i risultati di esperienze che dipendono; o possono dipendere, da fenomeni di falso equilibrio; dei quali le entità non sono mai esattamente definite; e dei quali non è in alcun modo possibile di riconoscere « a priori ». e con sicurezza, la esistenza.*

E, infine, credo necessario di far notare che il considerevole accordo fra la teoria e l'esperimento, quale si deduce da queste ultime esperienze, e il disaccordo fra i miei risultati e quelli del Vanzetti, dimostrano ancora una volta quanto furono illecite le sue conclusioni e come sia da andar cauti nell'adottare dei metodi sperimentali non ancora sufficientemente provati, studiati e discussi.

Laboratorio di elettrochimica della R. Scuola Superiore Politecnica di Napoli, Dicembre 1910

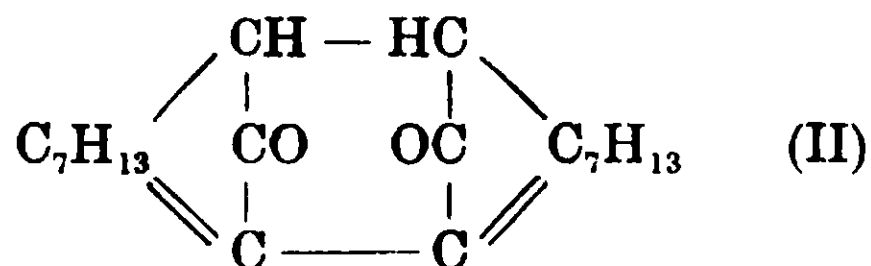
Sopra alcuni derivati della dicanfora.

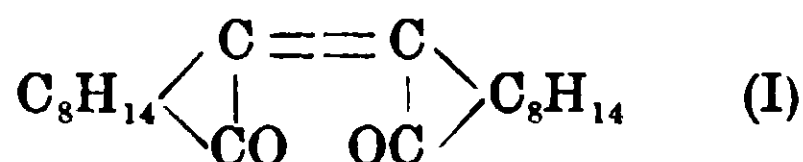
Nota di GIUSEPPE ODDO.

I dott. V. Castellana e R. Ferrero nel lavoro dal medesimo titolo che hanno pubblicato nell'ultimo fascicolo di questo periodico (1910, p. 482) mostrano d'essersi limitati a leggere una sola delle mie memorie sul gruppo della dicanfora, da me scoperto; e perciò sono incorsi in qualche inesattezza letteraria, che è bene rilevare; ed hanno proposto dei cambiamenti di nome, oltre che inutili, erronei.

1. Essi difatti, avendo ottenuto dalla pernitrosodicanfora il dicanfochinone, dicono: « Questo prodotto corrisponde, oltre che per la composizione, in tutti i suoi caratteri al dicanfanessandione pre-

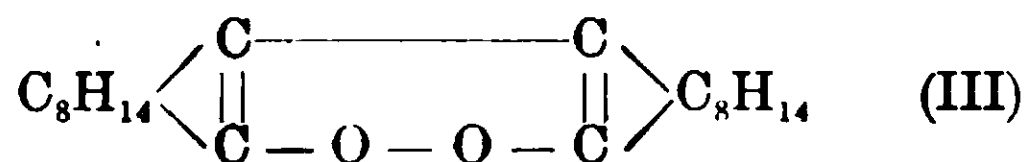
parato da Oddo ([1]) per azione del sodio sopra la bromocanfora, assegnandogli la formola:

$$\begin{array}{ccccccc} & & CH & - & HC & & \\ & / & | & & | & \backslash & \\ C_7H_{13} & & CO & & OC & & C_7H_{13} \\ & \backslash\backslash & | & & | & // & \\ & & C & — & C & & \end{array} \qquad (II)$$

e che molti anni dopo è stato ottenuto anche da Malmgren ([2]) per azione della polvere di magnesio sopra la bromocanfora, attribuendogli la formola:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{ccc} C & = & C \\ | & & | \\ CO & & OC \end{array}\right\rangle C_8H_{14} \qquad (I)$$

che a nostro avviso è la più verosimile, perchè piega bene il suo comportamento ed anche il colorito giallo ».

« L'interessante formazione di questo dichetone che, secondo la nomenclatura proposta di A. v. Baeyer, a noi sembra più opportuno chiamare dicanfenone, etc. ».

Invero io scopersi il dicanfochinone e tutto il gruppo di prodotti della canfora non nel 1897, come ritengono gli aa., bensì nel 1893 ([3]); e sebbene non sia riuscito allora a separarlo del tutto dall'isomero che con quel processo di preparazione si formava assieme, ne diedi la formola [I], che gli aa. attribuiscono alla Malmgren (il cui lavoro è venuto 10 anni dopo), ed il nome di dicanfochinone appunto per il colorito giallo, la formazione dell'idrazone, la riduzione in dicanfora e la facile trasformazione nell'isomero perossido (l. c.):

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{ccccccc} C & — & — & — & — & — & C \\ \| & & & & & & \| \\ C & - & O & - & O & - & C \end{array}\right\rangle C_8H_{14} \qquad (III)$$

Essendo riuscito dopo a trovarne un più facile metodo di preparazione e ad ottenere il prodotto del tutto puro, continuando a studiarlo osservai che la presenza del doppio legame della for-

([1]) Gazz. chim. ital. XXVII, I, p. 169 (1897).

([2]) Berichte, *36*, II, 2603 (1903).

([3]) Gazz. chim. ital. XXIII, II, 314 (1893).

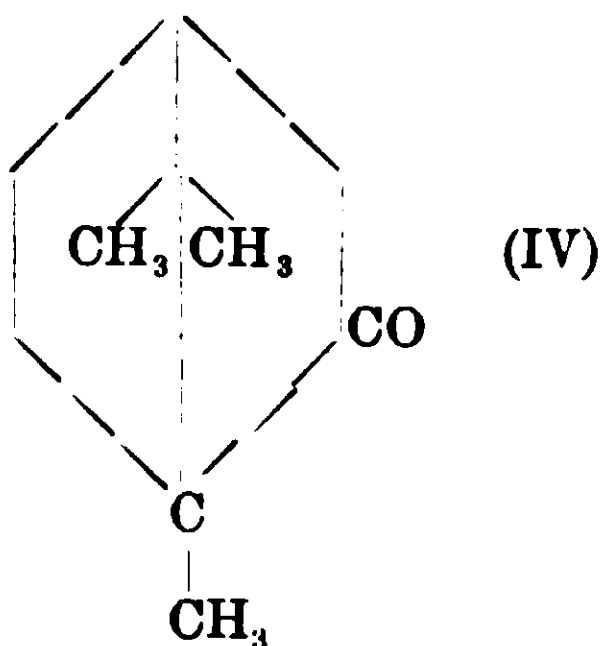
mola [I] non si arrivava a dimostrarla in alcun modo per mezzo dei comuni prodotti d'addizione: ed avendo constatato inoltre che esso reagiva in soluzione toluica col sodio, nel 1897 ne proposi la formola [II] ed il nome descrittivo che ne derivava secondo la nomenolatura di Ginevra, pure usando assieme sempre l'altro empirico di dicanfochinone.

Compiuta da Komppa [1] nel 1903 la sintesi della canfora e dimostrata così per questa sostanza naturale in modo definitivo la esattezza della formola [IV]:

CH_3 CH_3 (IV)

CO

C

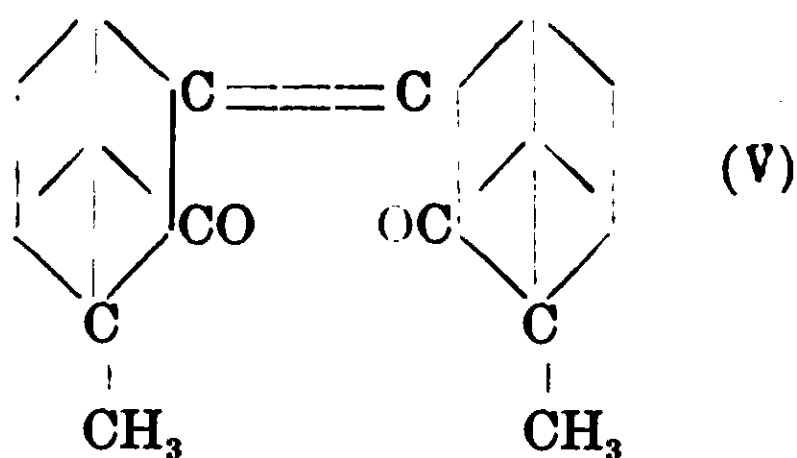
CH_3

che mi permetto chiamare Oddo-Bredt [2], e non Kekulè-Bredt come, a torto certamente, si ostinano ancora ad indicarla i trattatisti tedeschi e ripetono gli altri [3], ho ripreso lo studio del dicanfochinone e del suo isomero; ed in una Nota pubblicata nel 1905 [4] son riuscito a dimostrare effettivamente la esistenza del doppio legame nel dicanfochinone, quantunque difficoltà steriche lo rendano poco apparisoente; e quindi l'esattezza della formola [I] che ne aveva ricavato fin dal primo lavoro, come ho detto, e che potei scrivere per disteso:

(1) Berichte *36*, 4332 (1903).

(2) Gazz. chim. ital. XXXIV, II, 31 (1904), e Berichte *37*, 511 (1904).

(3) La formola Kekulè Bredt è invece quella cimenica monociclica, da me dimostrata inesatta, e sulla quale si fondavano tutte le speculazioni sulla canfora e sui terpeni sino al 1891, tempo in cui comparve la mia formola biciclica, senza catena a tre atomi di carbonio libera, che fece subito abbandonare tutte quelle altre e proporre le nuove. Gazz. chim. ital. XXI, II, 505 (1891).

(4) Gazz. chim. ital. XXXV, I, 12.

$$C = C \qquad CO \quad OC \qquad \underset{CH_3}{C} \quad \underset{CH_3}{C} \qquad (V)$$

È evidente che con la formola [II] abbandonai pure il nome descrittivo di dicanfanessandione, che Castellana e Ferrero credono lecito ancora attribuirmi.

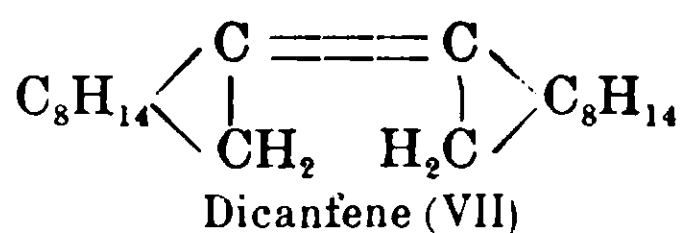
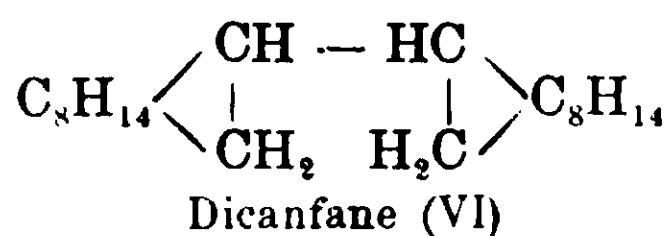
La Malmgren non fece alcuna ricerca sul dicanfochinone per dimostrarne la costituzione; essa, dopo aver constatato l'identità di caratteri del prodotto da lei ottenuto per mezzo del composto organo-magnesiaco con quello da me descritto, ne accettò senza altro la prima formola che io aveva proposto, perchè corrispondente a quella Oddo-Bredt sudetta dalla canfora.

2. La questione dei nomi nuovi è molto delicata sia nei riguardi della scienza in generale, perchè avviene spesso che si vengono ad accumulare inutilmente parecchi vocaboli per indicare un unico prodotto, generando confusione; sia poi anche più specialmente per l'Italia dove, purtroppo, è avvenuto talvolta che il cambiamento d'un nome, compiuto sotto un pretesto spesso fittizio o erroneo, è valso a togliere allo scopritore vero quasi completamente il merito della scoperta d'una sostanza o gruppo di sostanze. Nel campo della canfora, ad esempio, valga quanto era avvenuto alcuni anni addietro a danno del Prof. R. Schiff sull'interessante scoperta da lui fatta della diazocanfora e della deidrocanfora ([1]).

Nel caso attuale, al dicanfochinone non si può dare il nome di dicanfenone, perchè evidentemente errato.

Attenendosi alla nomenclatura di Ginevra, che io adottai per questo gruppo di sostanze fin dalla memoria sudetta del 1897, (che è poi quella usata da A. v. Baeyer ([2]) citata dagli aa.), risultano i seguenti nomi descrittivi:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH - HC \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \quad H_2C\end{array}\right\rangle C_8H_{14} \qquad\qquad C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C = C \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \quad H_2C\end{array}\right\rangle C_8H_{14}$$

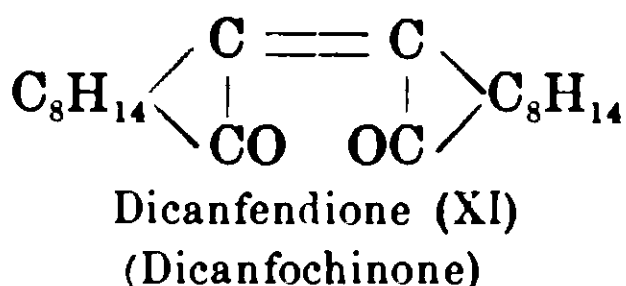
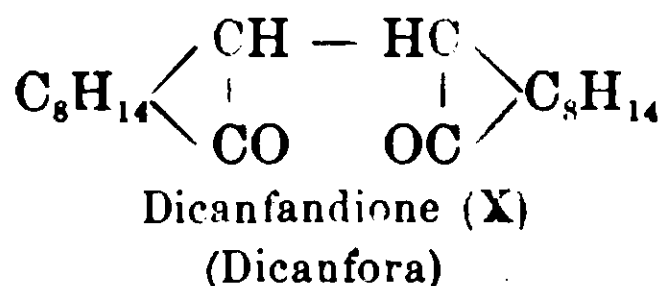
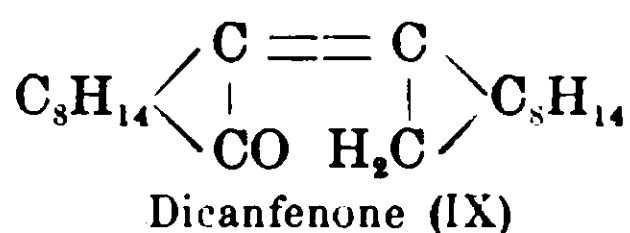
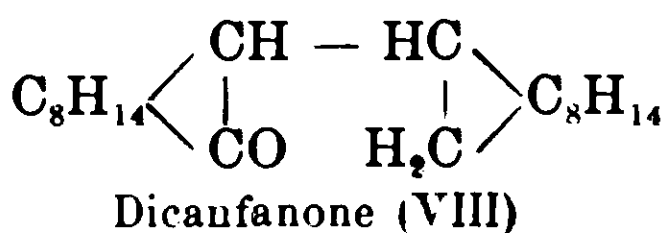
Dicanfane (VI) — Dicanfene (VII)

([1]) R. Schiff, Berichte *14*, 1377 (1881) e Gazz. chim. it. XI, 171 (1881); A. Angeli, Berichte XXVI, 1715 (1895) e Gazz. chim. ital. XXIV II, 45, 317.

([2]) Berichte XXVII, 436 (1894).

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{ll}CH & - \; HC\\ | & \quad\; |\\ CO & \; H_2C\end{array}\right\rangle C_8H_{14} \qquad\qquad C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{ll}C & == \; C\\ | & \quad\; |\\ CO & \; H_2C\end{array}\right\rangle C_8H_{14}$$

Dicanfanone (VIII) — Dicanfenone (IX)

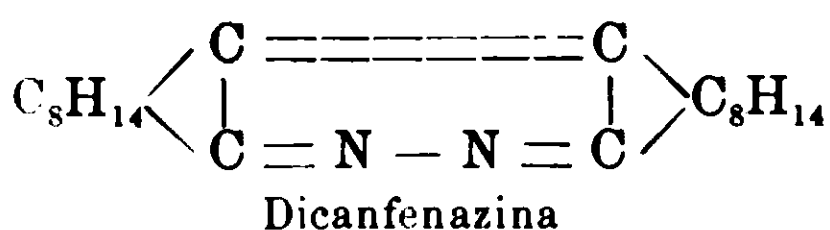
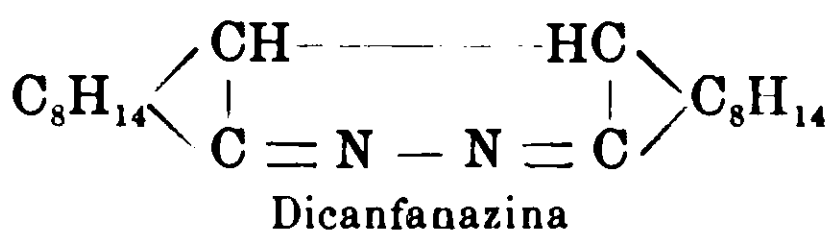
$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{ll}CH & - \; HC\\ | & \quad\; |\\ CO & \; OC\end{array}\right\rangle C_8H_{14} \qquad\qquad C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{ll}C & == \; C\\ | & \quad\; |\\ CO & \; OC\end{array}\right\rangle C_8H_{14}$$

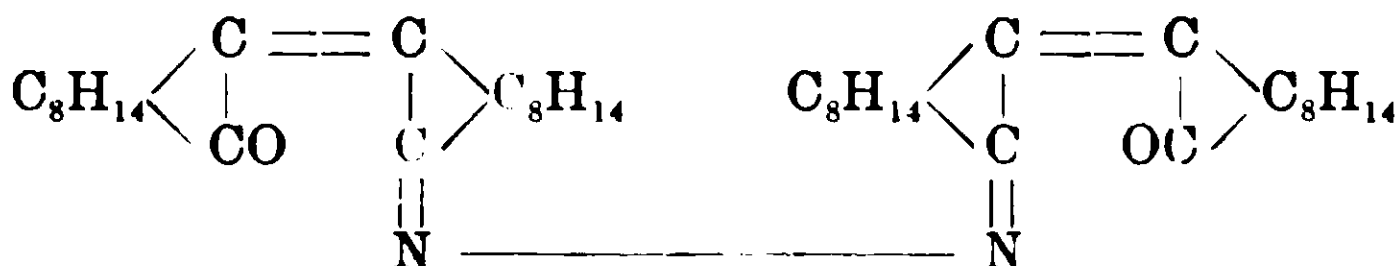
Dicanfandione (X) (Dicanfora) — Dicanfendione (XI) (Dicanfochinone)

Quindi il nome di dieanfenone, proposto da Castellana e Ferrero, spetta razionalmente al composto [IX] monochetonico; ed invece al dicanfochinone, dichetone, quello di dicanfendione, che io feci adottare alla Fabbrica Meister Lucius nell'invitarla a pigliare il brevetto su tutto il gruppo di sostanze della dicanfora a nome mio ed esclusivamente sulle indicazioni da me date, nome che la Malmgren accettò, attribuendolo ad iniziativa di quella Fabbrica (1).

Nè meno errato è il nome di dicanfenonazina che gli autori sudetti propongono per l'azina del dicanfochinone, pure da me descritta (2), e che essi si limitarono a ripreparare.

Io aveva chiamato l'azina della dicanfora: dicanfanazina; era evidente che quella del dicanfochinone, ora che si conosceva la formola di questo corpo, si dovesse indicare, per analogia, dicanfenazina:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{lll}CH & \text{———————} & HC\\ | & & |\\ C & = N - N = & C\end{array}\right\rangle C_8H_{14} \qquad C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{lll}C & ======= & C\\ | & & |\\ C & = N - N = & C\end{array}\right\rangle C_8H_{14}$$

Dicanfanazina — Dicanfenazina

La dicanfenonazina, voluta da Castellana e Ferrero, sarebbe invece:

$$\begin{array}{ccc} C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{ll}C & == \; C\\ | & \quad\; |\\ CO & \quad\; C\end{array}\right\rangle C_8H_{14} & & C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{ll}C & == \; C\\ | & \quad\; |\\ C & \; OC\end{array}\right\rangle C_8H_{14} \\ \qquad\qquad\quad \| & & \qquad\; \| \\ \qquad\qquad\quad N & \text{—————————} & N \qquad\qquad\qquad \end{array}$$

e non è ancora conosciuta.

Sperimentalmente poi è inesatto asserire che il dicanfochinone sia volatile a vapor d'acqua. Esso lo è molto poco, ed anzi fu questa

(1) Berichte XXXVII, 1569 (1904) e Gazz. chim. ital., XXXIV, II, 46 (1904).
(2) Lavoro citato del 1897.

proprietà che mi permise di trovarlo. Il resto, quantunque esposto in parecchie pagine, non aggiunge nulla di nuovo sul dicanfochinone a quanto io aveva già descritto.

3. Terminerò dichiarando che da più anni ho quasi pronto un esteso lavoro di riepilogo con la descrizione di parecchi importanti termini nuovi su tutto il gruppo della dicanfora; ma altri lavori più urgenti e le numerose occupazioni didattiche mi hanno impedito di completarlo come avrei voluto. Spero di poterlo fare tra breve e togliere così ogni possibilità di nuovi facili equivoci.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università, gennaio, 1911.

Solubilitá dell'acido ortoborico, suo peso molecolare e sua trasformazione negli altri idrati.

Nota di R. NASINI e F. AGENO [1].

(Giunta il 22 aprile 1910).

Esistono varie determinazioni sulla solubilità dell'acido borico nell'acqua. I primi che la determinarono furono il Brandes e il Firhaber nel 1824 [2]. Nel 1878 il Ditte [3] fece misure assai estese e per solito sono i suoi dati che vengono comunemente riportati nei trattati e che servono di norma: essi sono i seguenti:

Temp.	Grammi H_3BO_3 per 100 grammi di acqua	soluzione
0°	1.95	1.91
10	2.70	2.63
20	4.00	3.85
25	4.7	4.49
30	5.4	5.12
40	7.0	6.54
50	8.8	8.09
60	11.0	9.91
80	16.8	14.38
100	27.5	21.57

(1) I resultati sperimentali contenuti in questa nota furono pubblicati da noi nel Jubelband in onore dell'Arrhenius (Zeitsch. f. physik. Chemie LXIX) col titolo « Solubilità e idrati dell'acido borico ».

(2) Arcb. Apothek. Ver. 7. 50 (1824).

(3) Ann. Chimie Physique [5], *13*, 67 (1878).

Recentemente fecero delle determinazioni isolate W. Herz e M. Knoch, (1) i quali per 100 c. c. di soluzione trovarono che si sciolgono a 13° gr. 3.845, a 20° gr. 4.909, a 25° gr. 5.593, a 26° gr. 5.637 di acido borico. Un'altra determinazione la dobbiamo a F. Auerbach (2) (gr. 5.586 in 100 c. c. di soluzione a 25°) e una a Mac Lauchlan citata nel lavoro deil'Auerbach (gr. 5.48 in 100 c. c. di soluzione pure a 250). Finalmente c'è una determinazione di Bogdan (3) il quale trovò che a 25° in 100 gr. di acqua si sciolgono gr. 5.753 di acido borico.

Non v'è troppo accordo tra questi risultati, e i numeri del Ditte sono assai più bassi di quelli degli altri esperimentatori; d'altra parte questi ultimi non hanno fatto determinazioni che in un campo assai ristretto di temperatura: ne viene quindi che si era molto incerti sulla vera solubilità dell' acido borico. E poichè noi avevamo bisogno per i nostri studi di valori esatti, in limiti estesi di temperatura, della solubilità dell'acido borico, valori che sono di grande utilità anche nell'industria di questo acido, così ci parve opportuno di determinare nuovamente la curva di solubilità spingendoci anche a temperature superiori ai 100°.

Adoperammo acido borico purissimo e le determinazioni di solubilità fra 0° e 100° furono eseguite adoperando l'apparecchio del Goldschmidt nella forma datagli dal Van't Hoff. Ciascun resultato è la media di più determinazioni concordanti.

Temp.	Grammi di H_3BO_3 in 100 g. di soluzione	Temp.	Grammi di H_3BO_3 in 100 g. di soluzione
0°	2.59	50°	10.35
12.2	3.69	60	12.90
21	4.90	69.5	15.58
31	6.44	80	19.11
40	8.02	90	23 30
		99.5	28.10

La solubilità a temperature superiori ai 100° fu determinata col metodo dell'Etard, riscaldando cioè in stufa a temperatura co-

(1) W. Herz. Ueber die Löslichkeit von Borsäure in Salzsaüre. Z. anorg. Chemie 32, 355, 1902. W. Herz und M. Knoch. Ueber Löslichkeiten in Lösungsmittelngemengen. Ibidem, *41*, 315, 1904.

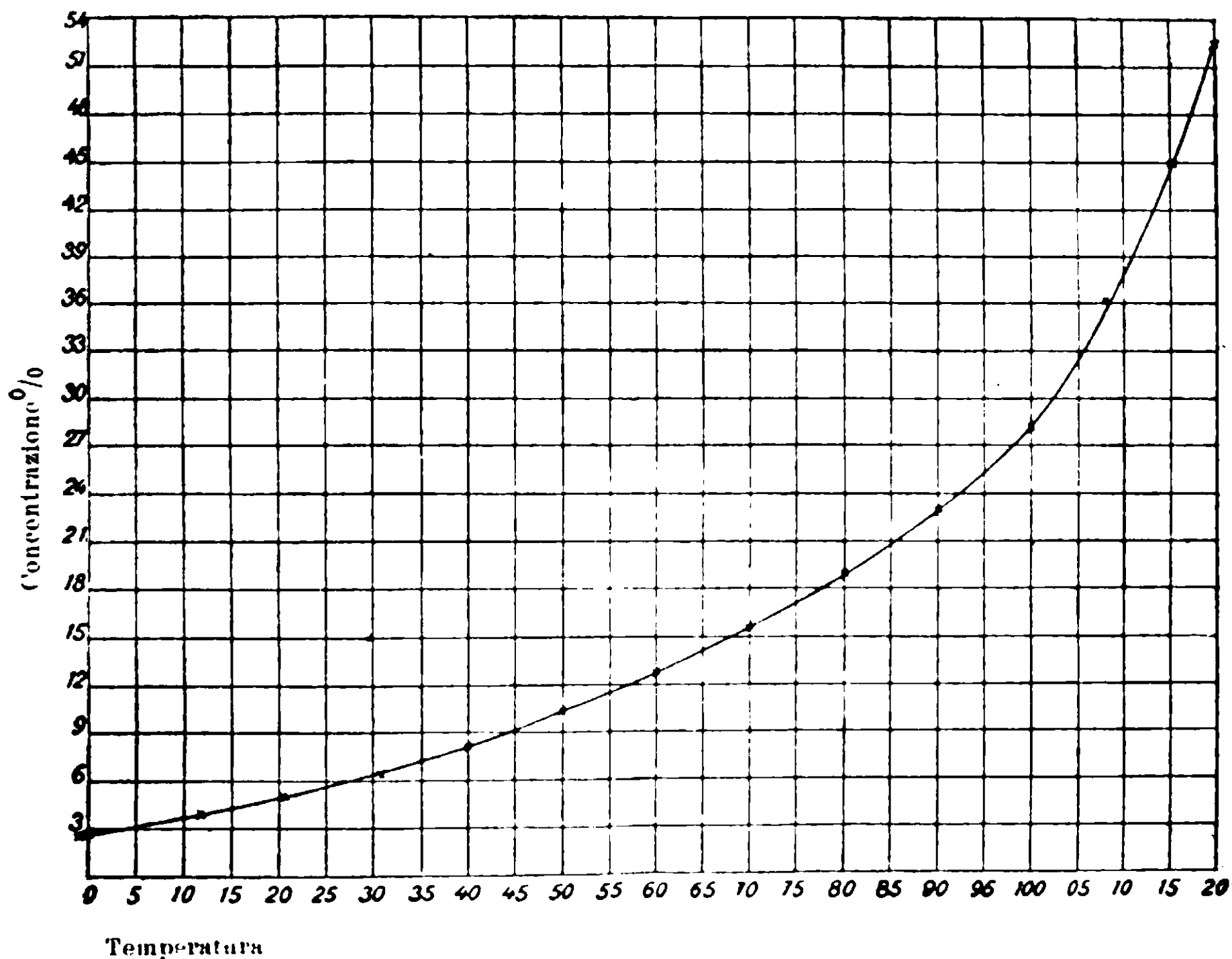
(2) F. Auerbach Borsäure und arsenige Saure, eine Studie über Komplexbildung. Ibidem, *37*, 353, 1903.

(3) Bogdan è citato nel libro «Solubiliites of inorg. and org. Substances». London, Crosby Lockwood, 1907.

stante le soluzioni all'acido solido in tubi chiusi di vetro duro piegati ad angolo ottuso: i resultati sono i seguenti:

Temp.	Gr. di H_3BO_3 in 100 g. di soluzione
108°	36.7
115	45.00
120	52.4

Non potemmo andare a temperature superiori ai 120° perchè l'acido borico attacca al di là fortemente il vetro e non si hanno più resultati concordanti.

La curva di solubilità è la seguente: essa è regolare e non mostra cambiamenti notevoli in vicinanza del punto in cui dovrebbe avvenire la trasformazione dell'acido metaborico (107°-108°): si può dire solo che innalzandosi la temperatura la curva diventa più rapida.

Non è possibile, data la rapidità della curva, di rappresentare rigorosamente anche tra 0° e 100° la solubilità dell' acido borico con una sola espressione che non contenga che i quadrati delle

temperature, cioè con una espressione con tre costanti: nondimeno la seguente equazione rappresenta con discreta approssimazione le variazioni di solubilità per le temperature comprese fra 0° e 100° e permette di calcolare facilmente la solubilità con una approssimazione in generale non minore di 0.2 a 0.4 per i valori delle solubilità stesse:

$$S = 2.59 + 0.0622\ t + 0.00188\ t^2$$

E' però preferibile per la pratica di servirsi di tre curve colle quali si hanno coincidenze quasi perfette tra i valori trovati e quelli calcolati e che al calcolo si prestano facilmente:

(tra 0° e 70°): $S = 2,60 + 0,072713\ t + 0,001649\ t^2$
(tra 70° e 100°): $S = 15,77 + 0,2872\ (t - 70) + 0,004667\ (t - 70)^2$
(tra 100° e 120°) $S = 28,6 + 0,8942\ (t - 100) + 0,0148\ (t - 100)^2$

Il punto crioidratico delle soluzioni di acido borico si trova, secondo le determinazioni crioscopiche da noi eseguite, a — 0°.76: [1] la concentrazione corrispondente è di gr. 2.27 di acido borico per 100 di soluzione e si calcola facilmente che, anche al punto crioscopico, all'acido borico spetta il peso molecolare normale. Questo va d'accordo con quello che avevano osservato il Kahlenberg e lo Schreiner per soluzioni più diluite, che cioè è normale la depressione del punto di congelamento [2].

Abbiamo fatto determinazioni ebollioscopiche anche per solu-

(1) Fr. Guthrie già l'aveva trovato a — 0.70° (Phil. Mag. [5], *8*, 35).

(2) Ecco i dati che si hanno sul punto di congelamento delle soluzioni acquose di acido borico:

(Arrhenius-Z. physik. Chemie *2*, 495 — 1888).

gr. in 100 cc.	g. mol. per litro	Punto di congelamento	Abbassamento molecolare	i
0.41	0.066	0.129	1.95	1.03
1.024	0.165	0.318	1.93	1.02
1.706	0.274	0.532	1.93	1.02

(Kahlenberg e Schreiner — Z. physik. Chemie *20*, 547)

v	Abbassamento del punto di congelamento	Peso molecolare (calcolato 62)
4	0.489	59.7
6	0.327	59.5
8	0.247	59.1

zioni concentratissime ed abbiamo trovato pesi molecolari normali, come risulta dalla seguente tabella ([1]).

Peso molecolare $H_3BO_3 = 62$.

Punto di ebollizione del solvente = 1.26 del termometro Beckmann.

Concentrazione	Δ	$M = 5.11 \frac{c}{\Delta}$
2.06	0.16	65.76
2.286	0.19	61.50
4.083	0.32	65 2
7.693	0.61	64.5
9.40	0.77	62.0
13.34	1.035	65.86
15.65	1.26	63.2
21.5	1.785	61.58
22.38	1.90	62.72
30.15	2.27	65.0
satura (con fase solida)	3.09	—

La temperatura di 100° corrispondeva al grado 1.235 del nostro termometro Beckmann, quindi la temperatura di ebollizione della soluzione satura corrisponderebbe a 103°.12, riportata, come tutte le altre misure, alla pressione di 760 mm. Ma' sul punto di ebollizione delle soluzioni sature di acido borico diremo in un prossimo lavoro.

E' noto che oltre all'acido borico normale ne sono stati de-

([1]) Riportiamo le determinazioni che già si avevano sul punto di ebollizione delle soluzioni acquose di acido borico

Grammi di sostanza anidra in 100 gr. d'acqua	Innalzamento del punto di ebulliz.	gr. Mol. in 1000 gr. acqua	Innalzamento molecolare	Esperimentatore
2.35	0.181°	0.379	0.49°	E. Beckmann. (Z. phys. Ch. *8*, 227)
5.62	0.45°	0.907	0.50	Id. Id. *40*, 158
8.03	0.140°	1.294	0.494	W. Landsberger (Z. anorg. Ch. *17*, 434 e 450)
10.92	0.900°	1.761	0.54°	E. Beckmann Z. physik. Ch. *21*, 254
17.27	1.390	2.785	0.499°	Id. Id. *8*, 227
26.50	2.13	4.27	0.50°	L. Kahlenberg
36.41	3.01	5.87	0.51°	J. phys. Ch. *5*, 378

scritti molti altri come derivanti da questo per eliminazione di acqua. Secondo Zschimmer [1] riscaldando l'acido borico normale si nota già a 70° una sensibile perdita di peso. Innalzando ancora la temperatura si forma da prima l'acido metaborico poi il piroborico. Sono stati descritti inoltre gli idrati $H_6B_4O_9$[$3H_2O.2B_2O_3$] e $H_2B_{16}O_{25}$.

Per avere un'esatta cognizione dei differenti idrati e del loro campo di esistenza. sul quale argomento si hanno dati assai discordi, tentammo di seguire con misure dilatometriche la trasformazione dell'acido borico. adoperando un dilatometro a grosso bulbo e come liquido l'olio di vaselina che si presta anche per temperature abbastanza elevate. Per ogni aumento di 1° nella temperatura si aveva un aumento di circa 3 mm. dalla scala del dilatometro.

Alla temperatura di 107°-108° si forma acido metaborico. Ne avemmo una conferma preparando questo acido scaldando l'acido ortoborico tra 107°-108° sino a costanza di peso e poi eseguendo su questo prodotto delle determinazioni ebullioscopiche in acido acetico perfettamente anidro. Avemmo dei numeri che corrispondevano abbastanza bene al peso molecolare teorico dell'acido metaborico, HBO_2, cioè a 44. Non potemmo eseguire determinazioni crioscopiche stante la poca solubilità della sostanza.

Per ciò che riguarda l'acido libero non resterebbero quindi confermate le vedute del Walden che all'acido metaborico voleva attribuire peso molecolare doppio [2].

Si nota poi un secondo punto di trasformazione, con le misure dilatometriche, tra 138° e 140°: a questa temperatura si forma acido piroborico $H_2B_4O_7$. Di questo acido non ci fu possibile determinare il peso molecolare, perchè è pochissimo solubile nei vari solventi ed una traccia inevitabile di acqua nel solvente renderebbe illusoria ogni determinazione. Di altri idrati intermedi, come $H_6B_4O_9$, non abbiamo per ora potuto stabilire l'esistenza.

[1] Chem. Ztg. *25*, 44 e 67. Citato nel « Handbuch der anorganischer Chemie dell'Abegg » nell'articolo Bor.

[2] P. Walden-Ueber die Bestimmung der Molekulargrössen von Salzen aus der elektrischen Leitfähigkeit ihren wässerigen Lösungen — Z. physik. Chemie, I, 529, 1887.

Pisa. Istituto di Chimica generale, gennaio 1909.

Isonitramminossima dell'α-pinene e suoi prodotti di decomposizione.

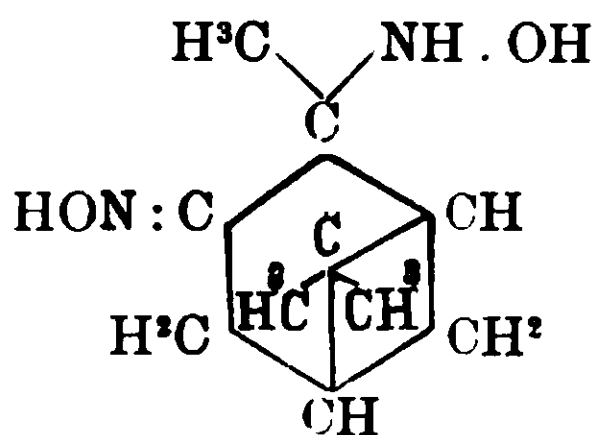
Nota di GUIDO CUSMANO.

(Giunta il 25 giugno 1910).

In continuazione di un mio studio intorno al comportamento delle idrossilammine ed idrossilamminossime di fronte all'acido nitroso ([1]), esporrò in questa Nota i risultati ottenuti dal nuovo tipo delle orto-idrossilamminossime che da poco tempo ho fatto conoscere ([2]).

Non tutti i Composti del tipo stesso reagiscono con l'acido nitroso; così per es. fra quelli descritti finora, i derivati del limonene rimangono passivi, mentre i derivati del pinene e dell'amilene forniscono prodotti ben caratterizzati.

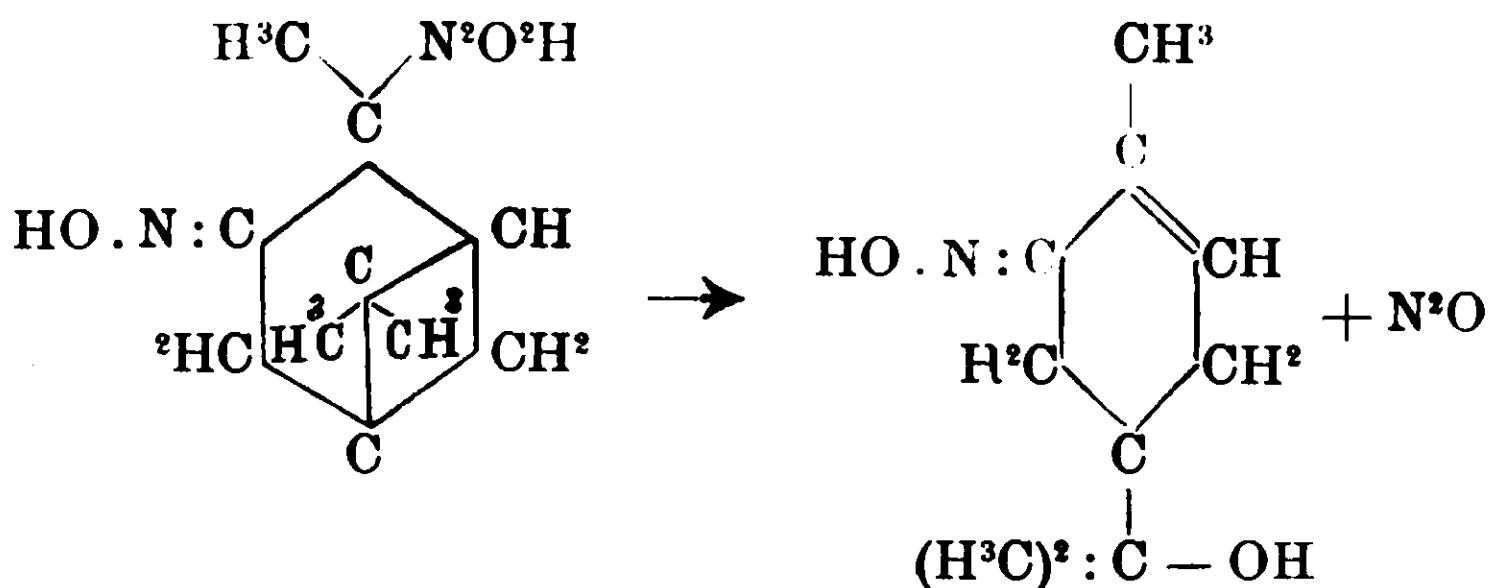
Sulla idrossilamminossima dell'α-pinene

H^3C — C — NH . OH
HON : C — C — CH
H^2C — HC — CH — CH^2
CH

l'acido nitroso reagisce da prima solamente con il gruppo ossamminico. L'isonitrammina, che si ottiene, è un corpo cristallino abbastanza stabile. A secco si decompone profondamente solo a 127°. Sospesa nell'acqua, invece, basta riscaldare a b. m. per scinderla quantitativamente in ossidiidrocarvossima ([3]) e ossidulo d'azoto:

([1]) Gazz. chim. ital. *39*, II, 453.

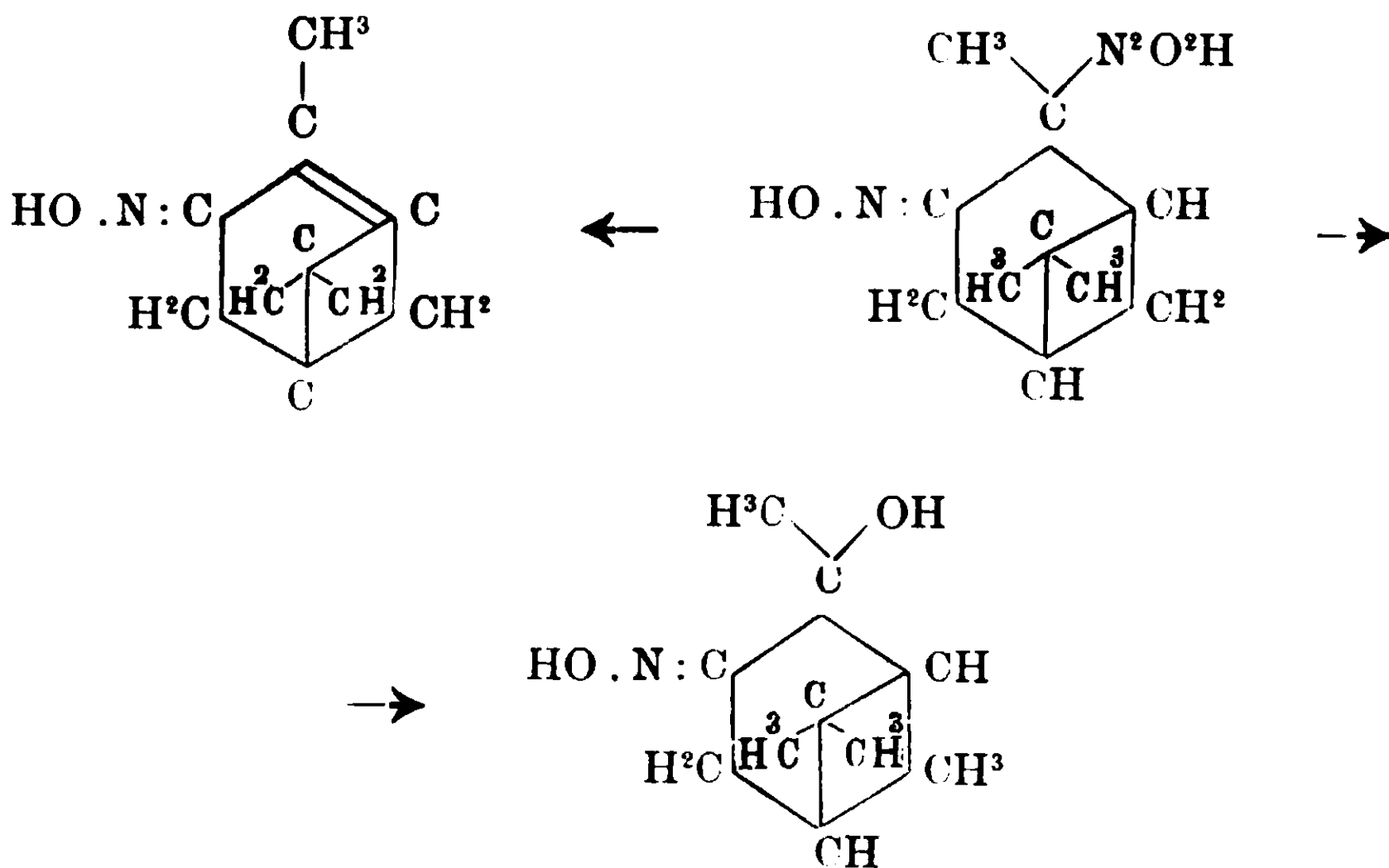
([2]) Gazz. chim. ital. *40*, I, 602; II, *122*, 525.

([3]) Questo composto è stato ottenuto da Wallach nel 1896 (Ann. *291*, 347 e 356) dal bisnitrosocloruro del terpineolo α, eliminando acido cloridrico con gli alcali, e direttamente dall'ossidiidrocarvone. E' stato inoltre descritto da Balbiano e Paolini nel 1902 (B., *35*, 2994) e vedi anche Henderson e Agnew, (Jour. chemical Society, *95*, 289).

H^3C N^2O^2H / C / HO . N : C — C — CH / ^2HC $\overset{3}{HC}$ $\overset{3}{CH}$ CH^2 / C → CH^3 / C / HO . N : C — CH / H^2C — CH^2 / C / $(H^3C)^2$: C — OH $+ N^2O$

Agli stessi risultati si giunge mediante l'acido acetico diluito.

Gli alcali, invece, agiscono diversamente: anche essi provocano la decomposizione con grande facilità e forniscono l'ossidulo d'azoto, ma danno simultaneamente nitrosopinene e un prodotto di sostituzione del gruppo isonitramminico con l'ossidrile, cioè l'ossima del pineneidrato (ossipinocanfonossima) finora sconosciuta. Poichè da quest'ultima non si ottiene, per disidratazione, il nitrosopinene, è da ritenere che la decomposizione mediante gli alcali segua due vie indipendenti:

CH^3 / C / HO . N : C — C — C / H^2C $\overset{2}{HC}$ $\overset{2}{CH}$ CH^2 / C ← CH^3 N^2O^2H / C / HO . N : C — C — CH / H^2C $\overset{3}{HC}$ $\overset{3}{CH}$ CH^2 / CH →

→ H^3C OH / C / HO . N : C — C — CH / H^2C $\overset{3}{HC}$ $\overset{3}{CH}$ CH^3 / CH

L'ossima del pineneidrato, tuttavia, è probabilmente anche il primo prodotto dell'azione degli *acidi diluiti* sull'isonitramminossima; difatti, gli acidi più deboli e diluiti (acetico, iponitroso) la *trasformano quantitativamente*, già a freddo, nell'ossidiidrocarvossima.

Come si è visto, l'isonitramminossima, cimentata nelle varie

condizioni, espelle sempre il gruppo isonitramminico integralmente allo stato d'acido iponitroso e rispettivamente d'ossidulo d'azoto e acqua.

Ora, nella prima Nota già ricordata, ho mostrato che l'isonitrammina del pulegone (8-isonitrammino-mentone) invece si decompone in due modi: o *spontaneamente*, eliminando in prima fase acido nitroso, il quale poi determina una serie di reazioni, che in definitiva conducono all'8-ossi-, all'8-nitro e all'8-nitrosomentone, acqua e azoto; o *per azione degli alcali*, scindendosi semplicemente in 8-ossimentone, ossidulo d'azoto ed acqua.

La causa di questi due modi di decomposizione della detta isonitrammina, ritenevo doversi riportare alla possibilità di agire secondo le formole tautomeriche:

CH^3
CH
$H^2C \quad CH^2$
$H^2C \quad CO$
CH
$(H^3C)^2{:}C - N\Big<{NO \atop OH}$

e

CH^3
CH
$H^2C \quad CH^2$
$H^2C \quad CO$
CH
$(CH^3)^2{:}C - \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . OH$

di cui la prima spiegherebbe meglio l'eliminazione dell'acido nitroso e la seconda quella dell'acido iponitroso. In seguito a ciò, se si accetta quella mia ipotesi, l'isonitramminossima del pinene eliminando sempre acido iponitroso, manifesterebbe attitudine a reagire preferibilmente nella forma:

$H^2C \quad N = N . OH$
C
$HO . N : \quad C \quad CH$
$H^2C \quad HC \quad CH \quad CH^2$
CH

PARTE SPERIMENTALE.

Isonitramminossima dell'α-pinene.

Questo composto si ottiene, facendo gocciolare una soluzione acquosa di nitrito sodico, su una soluzione acquosa, fortemente raffreddata, del cloridrato o del solfato dell'o-idrossilamminossima dell'α-pinene. Se non si hanno a disposizione i sali, bisogna disciogliere la base nella quantità calcolata dell'acido diluito, poichè un eccesso di questo provocherebbe la decomposizione del prodotto ricercato. Questo si forma piuttosto lentamente e, operando nelle condizioni adatte, si separa cristallino e quasi puro; in condizioni meno favorevoli, pastoso: in quest'ultimo caso, però, presto indurisce. Dalle acque madri, per mezzo dell'etere si estraggono piccole quantità di ossidiidrocarvossima. L'isonitramminossima, che si ha con rendimento circa teorico, cristallizza bene dall'etere o da miscugli di questo ed etere di petrolio; e si presenta in grossi prismi incolori, i quali tuttavia, con il tempo divengono un po' rosei. Fonde decomponendosi a 127°.

Analisi: sost. gr. 0.2230; CO^2 gr. 0,4297; H^2O gr. 0,1565.

Calc. per $C^{10}H^{17}O^2N^2$: C 52.79, H 7,55; Trovato°/₀: C 52,56, H 7,55.

Il composto è molto solubile in alcool, anche a freddo; abbastanza in etere a caldo; quasi insolubile in ligroina. Si scioglie nei carbonati alcalini; dà la reazione di Liebermann; la sua soluzione alcoolica viene colorata in rosso vinoso dal cloruro ferrico.

Sale sodico. — Si ottiene trattando una soluzione alcoolico-eterea dell'isonitrammina con quantità equimolecolare di alcoolato sodico: forma una polvere, che riscaldata, si decompone con violenza a 92-95°. Assai solubile in alcool e in acqua, nelle cui soluzioni si altera con facilità.

Sale d'idrossilammina. — Mescolando due soluzioni equimolecolari alcoolico-eteree dell'isonitrammina e d'idrossilammina, si separa subito una massa molle, voluminosa. In breve però, questa si sgretola in una polvere cristallina bianca, che fonde decomponendosi, a 110°. Si può avere in cristalli prismatici lucenti, sciogliendola a caldo in alcool assoluto e aggiungendo, poi, etere. Riduce il liquido di Fehling a freddo: dà appena la reazione di Liebermann; scaldata in soluzione acquosa si altera.

Analisi: sost. gr. 0,2284; CO^2 gr. 0,3909; H^2O gr. 0,1671.
Calcolato per $C^{10}H^{17}O^2N^2 + H^2N . OH$: C 46,09 H 7,72;
Trovato %: C 46,67 H 8,12.

Decomposizione dell'o-isonitramminossima dell'α-pinene.

a) *Per riscaldamento con acqua.* — Si sospende in acqua la sost. bea polverizzata e si riscalda a b. m. in un palloncino munito di tubo di sviluppo; non appena il bagno giunge presso all'ebollizione, la decomposizione comincia. Si sviluppa rapidamente un gas ohe viene raccolto sul mercurio; intanto, la sostanza in parte si discioglie, in parte si separa come olio. Si riscalda sino al cessare dello sviluppo gassoso; ciò che, operando su un gr. di sostanza, avviene dopo circa mezzora.

Si ottengono circa 115 cc. di gas a 0° e 760 mm., costituito interamente da ossidulo d'azoto. Per una decomposizione quantitativa se ne calcolano cc. 129.

Nel palloncino. con il raffreddamento, dalla soluzione acquosa e dalla parte oleosa cristallizza una notevole quantità di ossidiidrocarvossima pura fus. a 133-134°. La sua identità con il composto avuto per altra via da Wallach (loc. cit), oltre che per i caratteri fisici e chimici, ho anche provato mediante l'identità dei semicarbazoni ottenuti da queil'A. direttamente dall'ossidiidrocarvone, e da me, trasformando da prima l'ossima stessa con acido nitroso in pernitroso derivato e facendo, poi, agire su questo la semicarbazide, con il metodo di Rimini [1] per passare dai pernitroso composti ai semicarbazoni.

La decomposizione con acqua a caldo non dà altri prodotti, oltre ai suddetti.

b) *Per azione dell'acido acetico diluito.* — La decomposizione descritta si puó avere anche a freddo. mediante l'acido acetico diluito; senonchè essa procede allora con grande lentezza. Occorrono alcuni giorni per demolire gr. 0,5 d'isonitramminossima: però l'ossidulo d'azoto si elimina quantitativamente perchè se ne ottengono cc. 64 circa, mentre se ne calcolano cc. 64,5 (a 0° e 760 mm.).

L'acido acetico in soluzione acquosa al 20 %, per riscaldamento a b. m. scinde quantitativamente l'isonitramminossima ancora in

(1) R. A. L. (5), *91*, 212.

ossidulo d'azoto e ossidiidrocarvossima; accanto a questa, tuttavia, si nota una piccola quantità di carvossima.

c) *Per azione degli alcali a caldo.* — Riscaldando a b. m. gr. 1 del sale sodico dell'isonitrammina, in soluzione d'alcool metilico o di acqua si sviluppano cc. 128 di gas misurato a 0° e 768 mm. riconoscibile per ossidulo d'azoto; esso si elimina in quantità corrispondente al teorico, che si calcola cc. 129. Dalla soluzione alcoolica o acquosa, precipita mediante aggiunta di molt'acqua, una sostanza pastosa che, distillata in corrente di vapore, fornisce una notevole quantità di *nitrosopinene* puro. Ciò che rimane nel pallone, della pasta suddetta, è insolubile negli acidi e negli alcali, fonde tra 70° e 80° e non si riesce a iar cristallizzare.

La soluzione primitiva, da cui si separa la sostanza pastosa, si tratta con acido carbonico e si concentra a b. m., essa allora separa pochi cristalli di *ossi-pinocanfonossima*, prodotto che verrà in seguito descritto.

d) *Per azione degli alcali a freddo.* — Il rendimento dell'ossi-pinocanfonossima migliora notevolmente, se la decomposizione dei sali alcalini dell'isonitrammina si fa avvenire in soluzione acquosa a temperatura ordinaria.

In questo caso, peró, lo sviluppo dell'ossidulo d'azoto dura alcuni giorni, e inoltre, si arresta, o diviene lentissimo, presso ai due terzi della quantità calcolata. Se, allora, si procede alla separazione dei prodotti della reazione con il processo indicato sotto *c*), si nota che la quantità del nitroso pinene è grandemente diminuita; si forma ancora in quantità la sostanza fus. 70°-80° (che, come ho detto, non è stata per ora ulteriormente studiata) e infine si ha circa il 20 °/₀ dell'isonitramminossima impiegata, come

Orto-ossi-pinocanfonossima

la quale costituisce il prodotto più interessante della reazione. Il composto grezzo si presenta in lamine rombiche lucenti trasparenti e fonde a 124-125°. Si purifica mediante cristallizzazione da miscugli di etere etilico ed etere di petrolio: da essi si separa in bellissimi prismi rombici, liberi e fonde allora a 128°, rammollendo qualche grado prima.

Analisi: sost. gr. 0,2153; CO^2 gr. 0.5186; H^2O gr. 0,1843.

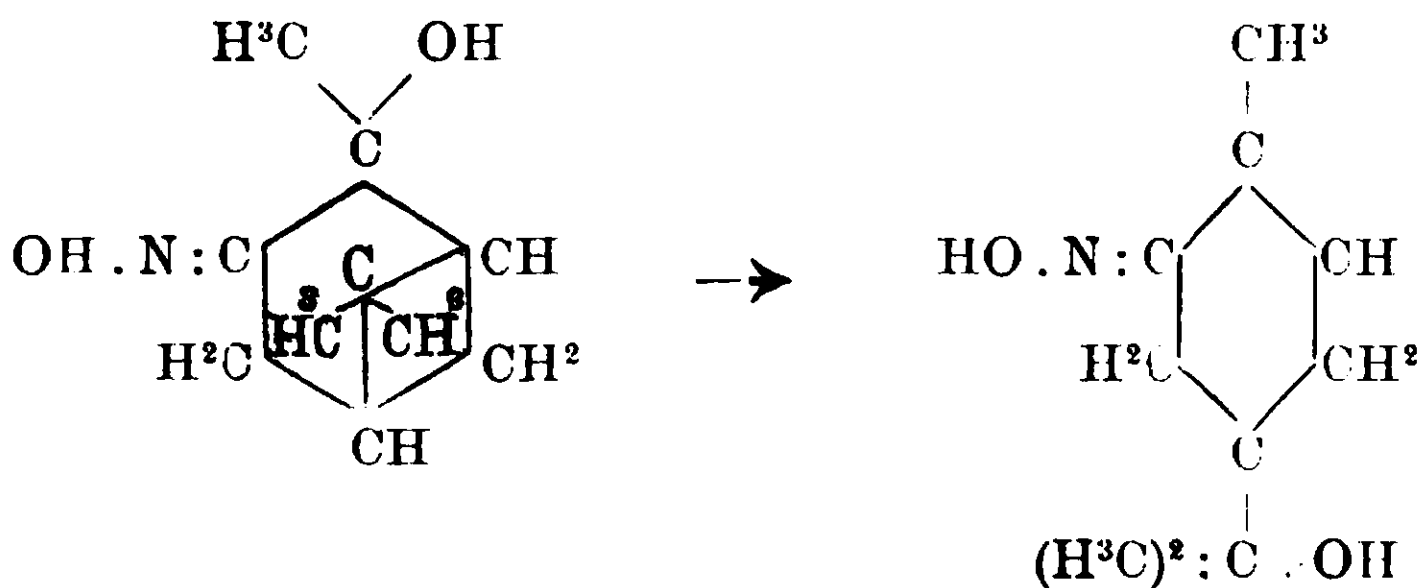
Calc. per $C^{10}H^{17}O^2N$: C 65,49; H 9,37; trov.: C 65,68; H 9,51.

Il composto rassomiglia alquanto nel comportamento al suo isomero, l'ossidiidrocarvossima, difatti, come questo è facilmente solubile in alcool, etere, acqua, come pure in idrato sodico al 5 %: però, si discioglie più lentamente in HCl al 10 %, in cui si decompone separando idrossilammina.

E' stabile di fronte agli alcali: difatti si può riscaldare lungamente in soluzioni acquose o alcooliche, a diversa concentrazione, di idrati alcalini e riaverlo totalmente inalterato, mediante l'acido carbonico.

Invece, dagli *acidi è subito attaccato* con risultati diversi: come è detto innanzi, nell'acido cloridrico, anche a freddo, perde il gruppo ossimico. sviluppando odore mentaceo.

L'acido acetico diluito rispetta il gruppo ossimico, ma *trasforma integralmente l'o-ossi pinocanfonossima in ossi-diidrocarvossima:*

```
         H³C   OH                              CH³
           \  /                                 |
            C                                   C
          /   \                               /   \
OH.N:C  |  C  |CH        —>         HO.N:C          CH
   H²C  HC | CH  CH²                    H²C          CH²
          \   /                               \   /
           CH                                   C
                                                |
                                        (H³C)²: C . OH
```

Difatti, se si riscalda a b. m. una soluzione della prima in acido acetico al 15 % circa, dopo qualche minuto la soluzione stessa intorbida; e allora con il raffreddamento separa gocce oleose, le quali in breve tempo cristallizzano. Il prodotto così ottenuto, come pure quello ohe si ha per svaporamento della soluzione acetica, cristallizza da miscugli di etere e ligroina in prismetti allungati riuniti in ciuffi, che fondono a 133-134° e conservano questo punto di fusione anche se mescolati con ossidiidrocarvossima; al contrario, lo abbassano a 93-100°, se mescolati con l'ossipinocanfonossima, da oui si originano.

Agli stessi risultati si giunge, lasciando per qualche ora a freddo l'ossipinocanfonossima in soluzione concentrata d'acido ossalico.

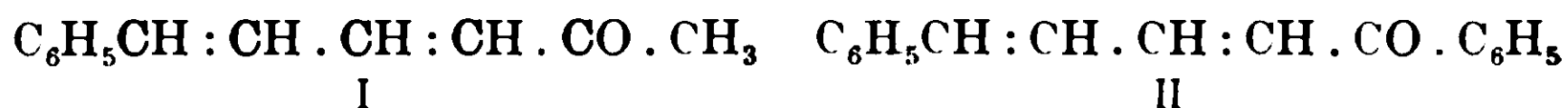
Cagliari, Istituto di Chimica generale dell'Università, maggio 1910.

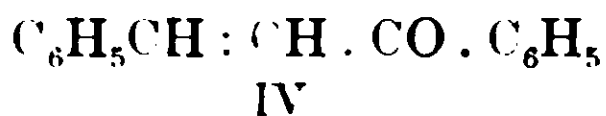
Azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo R.CH:CH.CH:CH.CO.R.

Nota di R. CIUSA e di A. BERNARDI.

(Giunta il 5 luglio 1910).

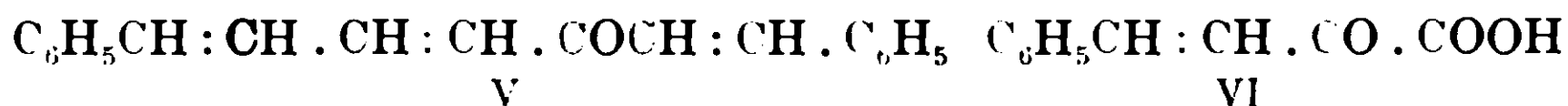
Nella prima Nota sullo stesso argomento uno di noi (Ciusa) ha messo in evidenza come il cinnamilidenacetone (I) reagisce col cloridrato di idrossilamina, in presenza di acetato sodico, fornendo esclusivamente l'ossima normale, mentre il cinnamilidenacetofenone (II) fornisce nelle stesse condizioni di esperienza, assieme all'ossima normale, l'idrossilaminossima corrispondente [1].

$$\underset{I}{C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.CH_3} \qquad \underset{II}{C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5}$$

Allo scopo di chiarire la ragione del differente contegno di questi due chetoni abbiamo studiato comparativamente l'azione dell'idrossilamina sul benzilidenacetone (III) e benzilidenacetofenone (IV)

$$\underset{III}{C_6H_5CH:CH.COCH_3} \qquad \underset{IV}{C_6H_5CH:CH.CO.C_6H_5}$$

che differiscono dai primi due chetoni per contenere un gruppo —CH:CH— di meno.

Inoltre, sempre allo stesso scopo, abbiamo fatto agire l'idrossilamina sul cinnamilidenbenzalacetone (V) sull'acido benzilidenpiruvico (VI), sull'acido cinnamilidenpiruvico (VII) e sull'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico.

$$\underset{V}{C_6H_5CH:CH.CH:CH.COCH:CH.C_6H_5} \qquad \underset{VI}{C_6H_5CH:CH.CO.COOH}$$

$$\underset{VII}{C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.COOH} \qquad \underset{VIII}{C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.COOC_2H_5}$$

Il risultato delle esperienze è questo: mentre il benzilidenacetone (HI), l'acido benzilidenpiruvico (VI) e l'acido cinnamilidenpiruvico (VII) addizionano esclusivamente idrossilamina al carbonile, (formazione di ossima) il benzilidenacetofenone (IV), il cinnamili-

[1] Rendiconti Acc. Linc., vol. 15, II, 455.

denbenzalacetone (V) e l'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico (VIII) addizionano idrossilamina al doppio legame e forniscono dell'idrossilaminossime.

Il contegno del benzalacetofenone si mostra particolarmente interessante: il cinnamilidenacetofenone

$$\overset{1}{C_6H_5CH} : \overset{2}{CH} . \overset{3}{CH} : \overset{4}{CH} . \overset{5}{C}(C_6H_5) : \overset{6}{O}$$

contiene nn sistema di tre doppi legami coniugati, ciò che induce a chiedersi se l'addizione dell'idrossilamina (per formare l'idrossilaminossima) avvenga al sistema dei primi due doppi legami, che non contengono ossigeno, od al sistema degli ultimi due, che comprendono anche il doppio legame carbonio-ossigeno, oppure al sistema dei tre doppi legami, nel qual caso l'addizione avverrebbe in posizione 1.6.

Per il benzilidenacetofenone invece la questione è ridotta alla massima semplicità. In esso si ha il sistema dei due doppi legami coniugati:

$$C_6H_5CH : CH . C(C_6H_5) : O$$

e l'addizione dell'idrossilamina può avvenire in due maniere: o si addiziona al doppio legame carbonio-ossigeno per formare l'ossima normale

$$C_6H_5CH : CH . C(C_6H_5) : O \xrightarrow{+NH_2OH} C_6H_5CH : CH . C(C_6H_5)\langle^{OH}_{NHOH} \longrightarrow$$

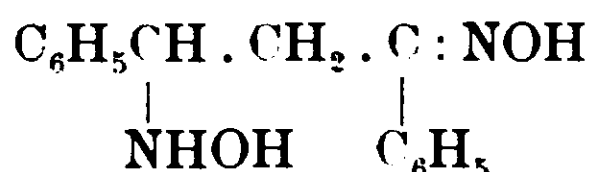
$$\xrightarrow{-H_2O} C_6H_5CH : CHC(C_6H_5) : NOH$$

oppure si addiziona al sistema dei due doppi legami coniugati secondo la regola di Thiele

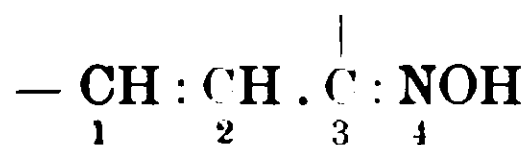
$$C_6H_5CH \,.\, \overset{\displaystyle C_6H_5 \atop |}{CH} \,.\, C.O \xrightarrow{+NH_2OH} C_6H_5\underset{\displaystyle | \atop NHOH}{CH} \,.\, CH : \overset{\displaystyle C_6H_5 \atop |}{C} \,.\, \underset{\displaystyle \vdots \atop H}{O} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5\underset{\displaystyle | \atop NHOH}{CH} \,.\, CH_2\overset{\displaystyle C_6H_5}{C} : O$$

questo idrossilaminochetone addiziona ulteriormente idrossilamina al carbonile per dare l'idrossilaminossima

$$C_6H_5\underset{\displaystyle | \atop NHOH}{CH} \,.\, CH_2 \,.\, \underset{\displaystyle | \atop C_6H_5}{C} : NOH$$

Molto verosimilmente le cose procedono allo stesso modo per tutti i chetoni α-β- non saturi [1].

Evidentemente l'addizione dell'idrossilamina al carbonile (formazione di ossima) e l'addizione al sistema dei due doppi legami coniugati $- CH : CH \,.\, \overset{|}{C} : O$ (formazione di chetoidrossilamina) avverranno con differente velocità: però tutte e due le reazioni porterebbero ad un unico risultato qualora l'ossima normale, che pure contiene un sistema di due doppi legami coniugati

$$- \underset{1}{CH} : \underset{2}{CH} \,.\, \underset{3}{\overset{|}{C}} : \underset{4}{NOH}$$

fosse capace alla sua volta di addizionare idrossilamina agli atomi estremi delia catena 1-4, col che si formerebbe l'idrossilaminossima. Ora questo non avviene: facendo bollire anche a lungo la cinnamilidenacetofenonossima con cloridrato di idrossilamina in presenza di acetato sodico non si ha traccia di formazione di idrossilaminossima, e l'ossima si riottiene inalterata.

Si capisce ora da quali condizioni dipenda la proprietà di un chetone non saturo di fornire o no (nelle condizioni in cui noi abbiamo sempre operato) l'idrossilaminossima.

Se la velocità, con cui l'idrossilamina si addiziona al carbonile è molto grande (rispetto alla velocità con cui si addiziona al si-

(1) Lo studio della costituzione dell'α-cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima sarà oggetto di una prossima Nota.

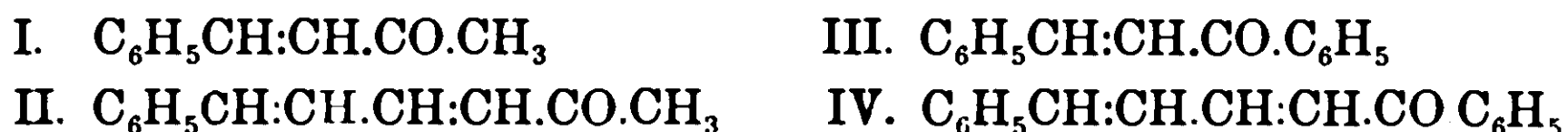
stema dei due doppi legami) si formerà l'ossima normale che non è più capace di addizionare idrossilamina; se invece questa velocità è piccola ed è comparabile colla velocità con cui l'idrossilaminossima si addiziona al sistema dei due doppi legami, si potrà formare, secondo lo schema su esposto, l'idrossilaminossima assieme all'ossima normale, ed il rapporto fra le quantità di ossima e di idrossilaminossima dipenderà dal rapporto fra le differenti velocità di addizione dell'idrossilamina al carbonile ed al sistema dei due doppi legami.

La velocità con cui si addiziona l'idrossilamina al doppio legame C:O (formazione di ossima) è stata già studiata da A. W. Stewart [1] e principalmente da P. Petrenko Kritschenko [2]. Dalle misure di quest'ultimo Autore si vede che la quantità di ossima che si forma in un'ora in soluzione acquoso-alcoolica da un chetone $CH_3 . CO . R$ diminuisce gradualmente a misura che *R* diventa rispettivamente (CH_3), (C_2H_5)...... $(Cn\ H2n + 1)^1$: le catene spezzate producono una diminuzione maggiore della catena normale ad ugual numero di atomi di carbonio.

Il fenile paragonato al metile riduce la percentuale di ossima formatasi a circa un nono:

$CH_3\ CO\ CH_3$	ossima formatasi dopo un'ora	8,2 %
$CH_3\ CO\ C_6H_5$	» » » »	9.2 %

Si capisce quindi come avvenga che, risultando dall'esperienza che i chetoni (I) e (II) non danno idrossilaminosssima, sieno

I. $C_6H_5CH{:}CH.CO.CH_3$ III. $C_6H_5CH{:}CH.CO.C_6H_5$
II. $C_6H_5CH{:}CH.CH{:}CH.CO.CH_3$ IV. $C_6H_5CH{:}CH.CH{:}CH.CO\ C_6H_5$

invece capaci di addizionare idrossilamina i chetoni (III) e (IV) che contengono al posto del metile il fenile, il quale avrà per effetto di diminuire la velocità di formazione dell'ossima normale.

Assai facilmente il residuo stirilico $CH:CH . C_6H_5$ produrrà un effetto presso a poco della stessa grandezza e quindi si intende senz'altro perchè il dibenzalacetone (V) e il disalicilidenacetone (VI) studiati da Minunni [3] ed il benzalcinnamilidenacetone (VII) da noi studiato forniscano una idrossilaminossima.

[1] Chemisches, C. B. 1905, I, 1219.
[2] Berichte *39*, 1452.
[3] G. chim., *27*. 2° 263; *29*, 2° 387, 404. Rendiconti Accademia Lincei, *14*, 2° 420.

V. $C_6H_5CH : CH . CO . CH : CH . C_6H_5$

VI. $OHC_6H_4CH : CH . CO . CH : CH . C_6H_4 . OH$

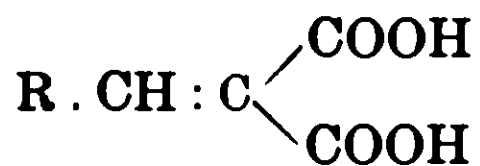
VII. $C_6H_5CH : CH . CH : CH . CO . CH : CH . C_6H_5$

P. Petrenko Kritschenko (l. c.) non ha fatto determinazioni di velocità con acidi chetonici (α; e β-chetonici) liberi ma bensì coi loro eteri. Il carbossietile sostituito al metile diminuisce sensibilmente la velocità di formazione dell'ossima.

$CH_3\,CO\,CH_3$	ossima formatasi dopo un'ora 82 %
$CH_3\,CO\,COOC_2H_5$	» » » » 61,5%

Questa diminuzione evidentemente deve essere sufficiente a permettere l'addizione dell'idrossilamina al sistema dei due doppi legami coniugati perchè, come abbiamo detto più sopra, dall'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico abbiamo ottenuto una sostanza che contiene idrossilamina addizionata al doppio legame come si vedrà dalla parte sperimentale.

Rimane la questione a risolvere se il carbossile abbia o no lo stesso effetto del fenile: dai due acidi cinnamilidenbenzilidenpiruvico non siamo riusciti comunque si varino le condizioni d'esperienza ad ottenere un'idrossilaminossima [1]. È noto che il carbossile ha qualche volta, in confronto al carbossietile un'azione ritardante: p. es. l'addizione del bromo agli acidi malonici del tipo

$$R . CH : C\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$$

non ha luogo, mentre avviene immediatamente dopo l'eterificazione [2]. Ad ogni modo qui certamente entra in giuoco il secondo fattore della formazione delle idrossilaminossime: l'influenza sulla velocità di addizione dell'idrossilamina al sistema dei due doppi legami esercitata dai diversi radicali. Su questa velocità non si ha alcuna nozione, e tanto meno si sa da quali fattori dipenda.

[1] Colla massima facilità, e come si può prevedere dai lavori di T. Posner in presenza di idrossilamina libera anche questi acidi chetonici non saturi addizioneranno idrossilamina. Noi non abbiamo studiato questo caso perchè le condizioni di esperienze relative sono evidentemente troppo differenti da quelle nelle quali noi ci siamo sempre posti.

[2] Liebermann. Berichte, 28, 143.

PARTE SPERIMENTALE.

1. Azione del cloridrato di idrossilamina in presenza di acetato sodico sul benzalacetone e benzalacetofenone.

Gr 6 di benzalacetone sciolti in alcool furono fatti bollire ricadere con gr. 12 di acetato sodico e gr. 5 di cloridrato di idrossilamina: in tutto si adoperarono 150 ccm. di alcool. Dopo sei ore si filtra, e per raffreddamento, e meglio per diluizione con acqua si ottiene una sostanza cristallina che si purifica cristallizzandola dall'alcool.

All'analisi si ottengono dei numeri che corrispondono a quelli richiesti dall'ossima del benzalacetone.

Gr. 0,1638 di sost. diedero cc. 12,7 di N. misurati a 17° e 762 mm. $C_{10}H_{11}ON$ Calc.: N. 8,69: Trovato: N. 9,02.

Fonde a 117°: Zelinsky, che ha preparato quest'ossima altrimenti dà per punto di fusione 116° (1).

L'azione dell'idrossilamina sul benzalacetofenone era stata già studiata da Claus (2); per azione dell' idrossilamina libera questo Autore ottenne tre sostanze: l'α-γ-difenildiidroisooxazolo p. f. 73° (formatosi per trasposizione dell'ossima normale) e due idrossilaminossime fondenti rispettivamente a 218° e 150°. Nelle nostre esperienze abbiamo ottenuto le due idrossilaminossime isomere, ma non abbiamo potuto ottenere altre sostanze allo stato cris allino

Ad una soluzione alcoolica bollente di gr. 8,5 di benzalacetofenone fu aggiunta una soluzione alcoolica bollente ottenuta da gr. 12 di acetato sodico e gr. 5 di cloridrato di idrossilamina; e filtrando il cloruro sodico formatosi: in tutto si adoperarono 150 ccm. di alccol. Dopo aver fatto bollire a ricadere per sei ore per raffreddamento e già durante l'ebullizione si separa una polvere cristallina. Per ebullizione con benzolo questa sostanza in parte si scioglie. Per raffreddamento del benzolo si ottiene una sostanza cristallina formata da aghetti sottili fondenti, dopo ripetute cristallizzazioni dal benzolo, a 214° (invece che a 218°). All'analisi dà dei numeri che concordano con quelli richiesti dalla α-idrossilaminossima di Claus.

(1) Berichte, *20*, 923. Vedi anche Jacobus Berichte, 19, 1518.
(2) Claus J. p. Ch., *54*, 405.

Gr. 0,1630 di sostanza diedero gr. 0,4182 di CO_2 e gr. 0.0880 di H_2O.

Gr. 0,1642 di sostanza diedero 15,7 ccm. di N misurati a 24° e 757 mm.

$C_6H_5CH . CH_2 C(:NOH) . C_6H_5$. Calc. C: 70,31 H: 6,25 N 10,93

NHOH

Trovato: C: 69,97 H: 6,00 N 10,67

La polvere cristallina insolubile in benzolo fu cristallizzata da molto alcool. dove è poco solubile anche a caldo.

All'analisi si mostra isomero della precedente:

Gr. 0,1558 di sost. diedero gr. 0,4028 di CO_2 e gr. 0,0958 di H_2O.

Gr. 0,1396 di sost. diedero 13.7 ccm. di N misurati a 24° e 760 mm.

$C_6H_5CH . CH_2 . C(:NOH) . C_6H_5$. Calc. C 70,31; H: 6,25; N: 10,93:

NHOH

Trovato : C 70,51; H; 6,81; N: 11,00.

Fonde a 148°. Claus trova 150°.

Dalle acque madri della reazione non si riesce ad ottenere sostanze cristalline.

2. *Azione del cloridrato di idrossilamina sul cinnamilidenbenzalacetone* — Il cinnamilidenbenzalacetone è stato preparato già da M. Scholtz [1] condensando il cinnamilidenacetone e benzaldeide con soda e recentemente da Francesconi condensando nelle stesse condizioni il benzalacetone e l'aldeide cinnamica. [2] Nella preparazione del cinnamilidenbenzalacetone col primo metodo noi abbiamo osservato che bisogna operare con cinnamilidenacetone puro cristallizzato risolutamente dall'alcool; inoltre per cristallizzazione del prodotto grezzo della reazione dall'alcool si ha da prima separazione di una sostanza gialla in forma di squamette splendenti (il cinnamilidenbenzalacetone già noto); e in seguito si separa una polvere cristallina gialla che si può ottenere sotto forma di aghetti gialli ricristallizzandola dall'acetone. Questa sostanza all'analisi si dimostra identica alla precedente.

I. gr. 0,1768 di sost. diedero gr. 0.5646 di CO_2 e gr. 0,1038 di H_2O.

[1] Berichte, *29*, 164.
[2] L. Francesconi e G. Cusmano, Gazz. Chim. Ital., 1908 II, 71.

II. gr. 0,1752 di sost. diedero gr. 0,5606 di CO_2 e gr. 0,1024 di H_2O.

III. gr. 0,1524 di sost. » » 0,4892 di CO_2 e gr. 0,0914 di H_2O.

$C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$ Calc. C 87,69 H: 6,15
Trovato I, II (squam.) C 87,09; 87,26 H: 6,51; 6,48
» III (aghetti) C 87,54 6.66

Il punto di fusione delle due forme è lo stesso: 104-105°. La forma in aghetti è meno solubile della forma in squamette. Col metodo di G. Francesconi (l. c.) si ottiene esclusivamente la forma in squamette.

Le due forme forniscono lo stesso p-nitrofenilidrazone fondente a 185° e formato da aghetti rosso-vino pochissimo solubili in tutti i solventi organici. Per l'analisi si cristallizza dall'acido acetico glaciale.

Gr. 0,1298 di sost. diedero 12,3 cmc. di N misurato a 27° e 761 mm.

Calc. $C_{19}H_{16}NNHC_6H_4NO_2$ N : 10,64; trovato N : 11,01.

Le due forme forniscono del pari la stessa idrossilaminossima.

L'isolamento dell'idrossilaminossima dal miscuglio della reazione è stato assai difficile: dopo varii tentativi siamo riusciti nel seguente modo.

Alla soluzione di gr. 5,5 di chetone (squamette) sciolti in alcool bollente si aggiunse una soluzione alcoolica bollente ottenuta mescolando soluzioni alcooliche di gr. 6 di acetato sodico e gr. 2,5 di cloridrato di idrossilamina e filtrando dal cloruro sodico formatosi: il tutto si fece bollire a ricadere per sei ore.

Per raffreddamento non si separa sostanza cristallina: si diluisce allora il miscuglio della reazione con acqua si estrae con etere. L'estratto etereo vien lavato ripetutamente con acqua e con carbonato sodico e poi seccato. Per evaporazione rimane una sostanza oleosa che fu sciolta in benzolo e la soluzione benzolica lasciata a se. Dopo alcuni giorni si separa una sostanza cristallina abbondante che fu purificata cristallizzandola dall'alcool. All'analisi si dimostra essere un'idrossilaminossima. La stessa sostanza si ottiene dal cinnamilidenbenzalacetone in forma di aghetti.

I. gr. 0,1118 di sost. diedero gr. 0,3058 di CO_2 e gr. 0,0668 di H_2O.

II. gr. 0,1120 di sost. fornirono 9,1 ccm. di N misurati a 26°
e 759 mm.

III. gr. 0,1444 di sost. fornirono 11.6 ccm di N misurati a 28°
e 757 mm.

$C_6H_5CH{:}CH.CH{:}CH.C.CH{:}CH.C_6H_5.NH_2OH$ Calc. C 74,02; H 6,49; N 9.09
$\|$
NOH Tro. C 74,59; H 6,69; N 9.03
8,78

Le analisi I, II si riferiscono all' idrossilaminossima ottenuta dal chetone in forma di squamette; l'analisi III all'idrossilaminossima ottenuta collo stesso procedimento dal chetone in forma di aghetti.

Quest'idrossilaminossima forma dei cristalli duri ben conformati fondenti a 165°. Si scioglie negli alcali con colorazione giallognola e riduce il liquore di Fehling.

3. *Azione dell'idrossilamina sugli acidi benziliden-, e cinnamilidenpiruvico e sull' etere etilico dell' acido cinnamilidenpiruvico.*

L'acido benzilidenpiruvico fu preparato col metodo di E. Erlenmeyer jun. (1) gr. 7.5 di acido sciolto in alcool si fanno bollire a ricadere con gr. 5 di cloridrato di idrossilamina e 12 gr. di acetato sodico: in tutto si adoperano 100 ccm di alcool. Dopo sei ore di ebullizione si filtra: sul filtro rimane il sale sodico dell' acido β-benzal-α-isonitrosopropionico: dal liquido filtrato si separa ancora dell'altro sale sodico. Il sai sodico si scompone con acido cloridrico diluito e la sostanza che si ottiene si cristallizza dall' alcool.

All'analisi dà dei numeri che corrispondono a quelli richiesti dall'ossima dell'acido benzilidenpiruvico.

Gr. 0,1485 di sost. fornirono 9,6 ccm di N misurati a 13° e 756 mm.

$C_6H_5CH{:}CH.C.COOH$ Calc. N 7,33: Trovato N 7,60
$\|$
NOH

Questa ossima si scioglie negli alcali con colorazione gialla e fonde a 168° con decomposizione. Il rendimento in sale sodico è quasi quantitativo.

L'acido cinnamilidenpiruvico era stato preparato da Erlenme-

(1) Berichte *36*, 2527.

yer jun. per condensazione dell'aldeide cinnamica coll'acido piruvico ([1]).

Quest'acido cinnamilidenpiruvico, come tutti i chetoni α-β-non saturi, si scioglie in acido solforico concentrato con intensissima colorazione rossa: il solfato è nero a riflessi verdi metallici ma si scompone rapidamente.

Quest'acido fornisce due fenilidrazoni isomeri uno rosso e l'altro giallo. La forma gialla è la più stabile e si ottiene quando si faccia reagire la fenilidrazina sulla soluzione alcoolica dell'acido; se la reazione si fa in presenza di molto acido acetico si ottiene la forma rossa.

La forma gialla si trasforma per azione dell'acido acetico a caldo nella modificazione rossa e questa per azione dell'alcool passa nella forma gialla. Anche per rapida evaporazione del solvente la modificazione gialla si trasforma nella rossa: così le pareti del filtro attraverso il quale si filtra la sua soluzione bollente alcoolica rimangono tapezzate da cristalli della forma rossa.

La modificazione gialla fonde a 175-176° e la rossa a 168°. Il miscuglio delle due fonde a 171°.

Gr. 0,1216 di sost. (Forma gialla) diedero 10 ccm di N misurate a 15,5° e 752 mm.

$C_6H_5CH:CH.CH:CH.C(:N.NHC_6H_5).COOH$ Calc. N 9,58. Trov. N 9.51

Il p-nitrofenilidrazone fonde a 215° e si presenta sotto forma di splendidi aghetti rosso-ciliegia; è pochissimo solubile in tutti i solventi organici ad eccezione della piridina dalla quale si ottiene cristallizzato per aggiunta di alcool.

Gr. 0,1188 di sostanza diedero ccm 13,00 di N misurati a 18° e 750 mm.

$C_6H_5CH:CH.CH:CH.C(NNHC_6H_4NO_2).COOH$ Calc. N 12,46; Trov. 12,47.

Allo scopo di vedere se anche l'acido benzilidenpiruvico si comportasse analogamente al cinnamilidenpiruvico fu preparato l'idrazone ed il p.nitrofenilidrazone dell'acido cinnamilidenpiruvico.

L'*idrazone* fonde a 163-165° in cristalli gialli ed esiste in una sola modificazione ([2]).

([1]) E. Erlenmeyer jun. Berichte *37*, 1318.

([2]) Non abbiamo creduto per ora occuparci della questione se i fenilidrazoni di questi due acidi e dell'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico sieno dei veri idrazoni o sieno delle pirazoline (Vedi Berichte 41, 4230). Secondo esperienze preliminari parrebbe trattarsi di veri idrazoni.

Gr. 0,1214 di sost. diedero 11,1 ccm. di N misurati a 15° e 757 mm.

$C_6H_5 . CH : CH . C (:N . NHC_6H_5) . COOH$ Calcolato N 10.52;

Trovato N 10.58.

Il p-*nitrofenilidrazone* fonde a 180° e si presenta sotto forma di aghi rosso-mattone.

Gr. 0,1230 di sostanza diedero 14,6 ccm. di N misurati a 19° e 756 mm.

$C_6H_5CH : CH . C:(NNHC_6H_4NO_2) COOH$ Calcolato N 13,50;

Trovato N 13.57.

L'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico si ottiene bollendo a ricadere per un quarto d'ora la soluzione in alcool assoluto dell'acido con acido cloridrico alcoolico. Per raffreddamento si ha l'etere etilico sotto forma di aghi gialli

Gr. 0,1232 di sostanza diedero gr. 0,3282 di CO_2 e gr. 0,0682 di H_2O.

$C_6H_5CH : CH . CH : CH . COCOOC_2H_5$ Calcolato C 73,04; H 6,09.

Trovato C 72,65; H 6.15.

Questo etere etilico è pochissimo solubile a freddo nell'alcool e fonde a 99-100°. Per trattamento con soda si saponifica rapidamente. Anche di questo etere etilico abbiamo preparato il fenilidrazone ed il p-nitrofenilidrazone.

Il primo si presenta sotto forma di cristalli gialli fondenti a 123°.

Gr. 0,1178 di sostanza diedero ccm. 9 di N misurati a 13,5° e 765 mm.

$C_6H_5CH : CH . CH : CH . C (: NNHC_6H_5) COOC_2H_5$ Calc. N 8,75.

Trov. N 9,05.

Il p-nitrofenilidrazone fonde a 199-201° e forma dei cristalli rosso-scuri.

Gr. 0,1216 di sostanza diedero 12.2 ccm. di N misurati a 14° e 761 mm.

$C_6H_5CH:CH.CH:CH.C(:NNHC_6H_4.NO_2)COOC_2H_5$ Calc. N 11,50.

Trov. N 11,88.

L'azione dell'idrossilamina sull'acido cinnamilidenpiruvico fu studiata in diverse condizioni.

a) A gr. 5 di sale sodico sospesi in alcool si aggiunge gr. 2.5 di cloridrato di idrossilamina sciolti in alcool. In tutto si adoperarono 70 ccm. di alcool. Il miscuglio si fa bollire a ricadere per 6 ore.

Si filtra a caldo. Sul filtro rimane il sale sodico dell'ossima dell'acido cinnamilidenpiruvico che si cristallizza dall'acqua bollente.

Gr. 0,1170 di sostanza diedero gr. 0.0352 di solfato sodico.

Gr. 0,1210 di sostanza fornirono 5,8 ccm. di N misurati a 12° e 763 mm.

$C_6H_5CH:CH.CH:CH.C(:NOH)COONa$ Calc. Na 9,62; N 5,85.
Trov. Na 9,74; N 5,71.

Questo sale sodico si scioglie negli alcali con colorazione giallognola.

Dal liquido filtrato della reazione non si separa sostanza per raffreddamento. Per ottenere i prodotti secondari della reazione. abbiamo trovato conveniente operare così: il liquido della reazione si alcalinizza fortemente con potassa e si estrae con etere. L'etere seccato lascia separare una sostanza cristallina che dal ligroino si ottiene sotto forma di cristalli duri incolori fondenti a 42°. All'analisi dà dei numeri corrispondenti a quelli richiesti dal nitrile dell'acido cinnamilidenacetico.

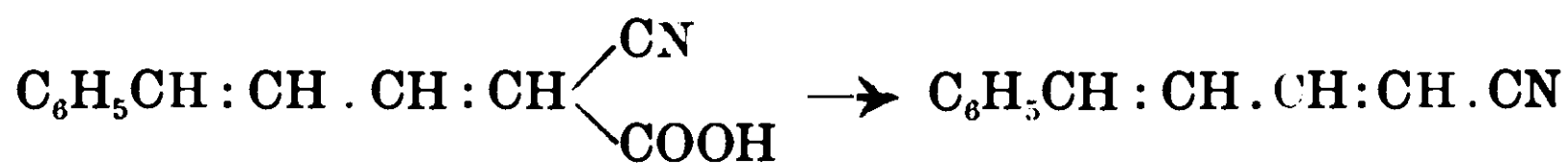
Gr. 0,1238 di sostanza diedero gr. 0,3842 di CO_2 e gr. 0,0642 di H_2O.

Gr. 0.1328 di sostanza fornirono 11 ccm. di N misurati a 15° e 745 mm.

Gr. 0,1200 di sostanza fornirono 9,6 ccm. di N misurati a 15° 745 mm.

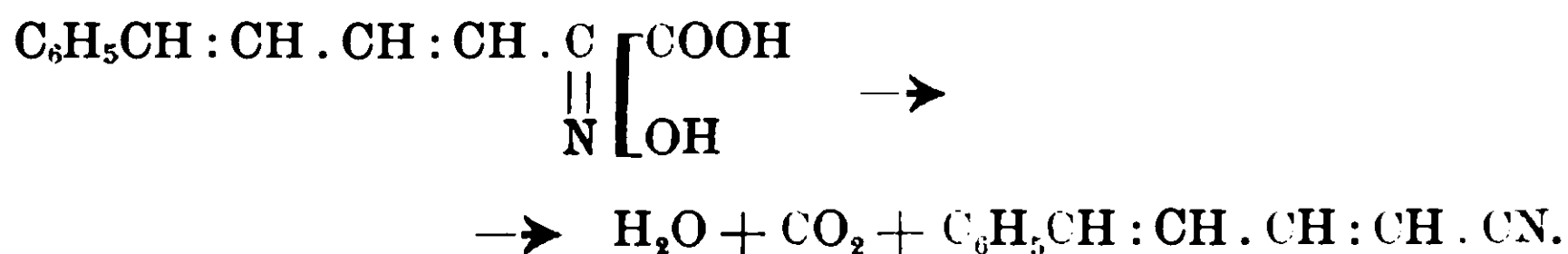
$C_6H_5CH:CH.CH:CH.CN$ Calc. C 85,16; H 5,80; N 9,03.
Trov. C 84,79; H 5,76; N 9,42; 9,10.

Un nitrile della stessa formula è stato ottenuto da E. Fiquet [1] per riscaldamento dell'acido cinnamenilcianacrilico

$$C_6H_5CH:CH.CH:CH\left\langle\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_5CH:CH.CH:CH.CN$$

ed è descritto come un olio bollente a 285°.

Nel caso nostro questo nitrile prende origine dall'ossima dell'acido cinnamilidenpiruvico per perdita di acido carbonico.

$$C_6H_5CH:CH.CH:CH.\underset{\underset{N}{||}}{C}\left[\begin{matrix}COOH\\ \\OH\end{matrix}\right. \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2O + CO_2 + C_6H_5CH:CH.CH:CH.CN.$$

[1] Annales de Chimie e Physique (1893) *29*, 497.

Questa facile scissione di quest'α-isonitroso-acido è assai caratteristica e deve stare in relazione colla forma (nello spazio) dell'ossima, come pure dalla presenza dei doppi legami. In generale come è noto gli α-isonitroso acidi perdono l'acqua e l'anidride carbonica per azione di un disidratante.

Dalle acque madri alcaline della reazione per acidificazione non si ottiene che picolissima quantità di una sostanza di natura ossimica.

b) In una seconda serie di esperienze si fece agire il cloridrato di idrossilamina in presenza di acetato sodico sul sale sodico dell'acido cinnamilidenpiruvico.

Operando nel solito modo si ottiene una sostanza cristallina che è il sale sodico di una ossima. Per aggiunta di un acido alla soluzione acquosa del sale sodico e cristallizzando il prodotto della reazione da acido acetico e alcool si ottiene una sostanza della formula $C_{28}H_{26}O_9N_2$ che ha carattere di ossima. Sebbene non sia difficile comprendere come questo corpo si origini dall'acido cinnamilidenpiruvico e idrossilamina (in presenza di alcool) pure ci riserviamo di comunicare i dettagli dell'esperienza quando saranno ultimate delle ricerche intraprese allo scopo di chiarirne la costituzione ([1]).

Per azione del cloridrato di idrossilamina (in presenza di acetato sodico) sull'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico si ottiene come abbiamo già accennato precedentemente un'idrossilaminossima.

Gr. 9,3 di etere etilico si fanno reagire con gr. 5 di cloridrato di idrossilamina e gr. 12 di acetato aodico: il tutto sciolto in 130 ccm. di alcool. Si fa bollire per 6 ore e si filtra a caldo dal cloruro sodico formatosi. Per raffreddamento si separa una sostanza cristallina che si purifica ricristallizzandola dall'alcool.

([1]) Abbiamo anche studiato l'azione del cloridrato di idrossilamina sull'acido cinnamilidenpiruvico libero: anche in questo caso si ottiene una sostanza f. 178-179° di natura ossimica e, per i risultai dell'analisi, di composizione complicata. Lo studio di questa sostanza ed in generale dell'azione dell'idrossiiamina su questo acido e sull'acido benzilidenpiruvico verrà ripreso nel prossimo anno accademico.

Gr. 0,1168 di sost. diedero gr. 0,2460 di CO_2 e gr 0,0686 di H_2O
Gr. 0,1244 di sost. diedero gr 0,2588 di CO_2 e gr 0,0646 di H_2O
Gr. 0,1626 di sost. diedero gr. 0,3406 di CO_2 e gr 0.0923 di H_2O
Gr. 0,1196 fornirono 10,5 ccm. di N misurate a 15° e 767 mm.
Gr. 0,1188 fornirono 10 ccm. di N misurati a 13° e 766 mm.

Questi numeri corrispondono a quelli richiesti da un composto della formula $C_{26}H_{34}O_9N_4$ per la quale si calcola

$C_{24}H_{34}O_9N_4$ Calc. C 57,14 H: 6,22 N 10,26

Trovato C 56,95 56,72 57.13 H: 6.47 5,79 6,30; N: 10.38 10.02.

Questa sostanza fonde a 213° con decomposizione, e si presenta sotto forma di laminelle splendenti, si scioglie negli alcali in un liquido incoloro e riduce a freddo il liquore di Fehling.

Per ciò che si riferisce alla formazione di questa sostanza non è difficile a comprenderla immaginando che una molecola di etere etilico venga saponificato ed addizioni contemporaneamente 2 molecole di idrossilamina. un'altra molecola addizioni semplicemente due molecole di idrossilamina, senza saponificarsi e questi due idrossilaminderivati si condensino assieme.

$$C_{14}H_{14}O_3 + C_{12}H_{10}O_3 + 4NH_2OH = C_{26}H_{34}O_9N_4 + H_2O$$

La questione poi della costituzione di questo corpo è alquanto delicata ed uno di noi (Ciusa) ha iu corso dell'esperienze in proposito.

Dalle acque madri della reazione si ottengono in piccole quantità delle altre sostanze che verranno studiate in seguito, ripetendo l'esperienza con maggior quantità di sostaaza.

Bologna, Istituto chimico della R. Università.

Sul cosidetto perferricianuro.

Nota di LIVIO CAMBI

(Giunta l'11 luglio 1910).

Fin dalle prime ricerche compiute sulla trasformazione del ferrocianuro in ferricianuro. per azione del cloro. venne osservato che facendo agire a lungo l'alogeno, questo finiva per intaccare anche il ferricianuro formatosi, e la soluzione assumeva un colore violaceo intenso.

Staedler [1] intravvide un prodotto di ossidazione del ferricianuro che avrebbe colorato la soluzione acquosa, e tentò di prepararlo facendo agire l'iodio sul ferricianuro.

Notizie più precise si hanno sui lavori di Bong [2]. Questi faceva agire l'ac. solforico su di una miscela di clorato e ferrocianuro potassico; evaporando poi la soluzione acquosa dei prodotti della reazione, neutralizzata con carbonato sodico, otteneva un sale nerastro che si disciogliєva in acqua colorandola in violaceo. Il sale si formava insieme ai varii prodotti di decomposizione del ferricianuro, ed era lungi dall'essere un composto puro: tuttavia Bong gli attribuiva la formola $K_2Fe(CN)_6$, supponendo in esso il ferro tetravalente, e lo chiamava perferricianuro o prussiato nero.

Nei suoi lavori sui cianuri complessi del ferro Skraup [3] riprese le indagini di Bong. Egli fece agire il cloro svolgentesi da l'acido cloridrico e clorato potassico, sul ferricianuro, e precisamente nella quantità data dalla reazione.

$$K_3\overset{III}{Fe}(CN)_6 + Cl = K_2\overset{IV}{Fe}(CN)_6 + KCl .$$

Supponendo, come Bong, che il cloro agisse ossidando il ferricianuro, come ossida il ferrocianuro. Egli precipitò il sale dalla soluzione acquosa con alcool, e lo purificò per via di ripetute dissoluzioni in acqua e precipitazioni con alcool. Ammise, dalle analisi che qui cito, come più probabile la formola di Bong: $K_2Fe(CN)_6$.

In cento parti:

	Calcolato per $K_2Fe(CN)_6 . H_2O$	Trovato	
K	26,95	30,79	31,71
Fe	19,30	22,63	23,15
C	24,81	22,82	23,04
H_2O	6,20	7,53	5,53

Evidentemente il sale doveva essere non completamente puro, o in parte decomposto. Era nero-violaceo, amorfo, solubilissimo e molto igroscopico: non perdeva il 5.53 per cento di acqua nemmeno dopo 12 ore nel vuoto su ac. solforico: era molto sensibile agli

(1) Staedler, Liebig's Annalen, *151*, 22, (1869).
(2) Bong, Bulletin, *24*, 268, (1875).
(3) Z. H. Skraup, Liebig's Annalen, *189*, 368 (1877).

alcali ed ai riducenti, si decomponeva facilmente. Malgrado le ricerche di Skraup, la formola e la natura del prussiato nero rimanevano indeterminate: le analisi che ho citato non permettevano di pronunciarsi sulla formola del cianuro complesso, anche perchè mancavano completamente le prove sul grado di ossidazione del ferro

Ciò nonostante la maggior parte dei trattatisti descrisse il perferricianuro attribuendogli la formola $K_2\overset{IV}{Fe}(CN)_6$, così nel Dammer [1] e nel Moissan [2]. Nel Beilstein [3] invece è descritto con la formola $K.\overset{IV}{Fe}(CN)_5H_2O$ che potrebbe accordarsi con le analisi di Skraup per i rapporti fra ferro e carbonio.

Più recentemente l'esistenza dell'acquo-ferripentacianuro sodico, $Na_2.Fe(CN)_5H_2O$ che Hofmann [4] ha ottenuto dal nitroprussiato accresceva l'incertezza sulla natura del cosidetto perferricianuro.

Per il comportamento generale del ferro nei suoi cianuri complessi, presentava notevole interesse riprendere lo studio del prussiato nero, cercare di stabilire la sua natura, precisare se veramente in esso il ferro fosse contenuto allo stato tetravalente. Ho preparato il sale seguendo il metodo dello Skraup: aggiunto l'acido cloridrico nella quantità voluta alla soluzione contenente ferricianuro e clorato potassico, riscaldando si ha prima una colorazione bruna poi viva effervescenza per svolgimento di cloruro di cianogeno, e contemporaneamente appare il colore violaceo del perferricianuro. La soluzione venne posta per 48 ore alla temperatura di 0°; poi filtrata, l'alcool infine precipitò un insieme di sali, sotto forma di granuli nerastri.

Ho ridisciolto la massa dei sali separatisi in acqua, e riprecipitato con alcool; dopo aver ripetuto alcune volte l'operazione, per aggiunta dell'alcool alla soluzione acquosa, è apparso uno strato pesante oleoso, nero, contenente la più gran parte del prussiato. Ho purificato il cianuro usando la maggior quantità possibile di solvente, e riprecipitando con alcool ripetutamente. Anche dopo

(1) Dammer, Handbuch der anorg Chem. III, pag. 378.
(2) Moissan, Taitè de Chim. Min. IV, pag. 417.
(3) Beilstein, Handbuch (III Aufl.) I, pag. 1425; Ergs. Bände I, pag. 797.
(4) K. A. Hofmann, Liebig's Annalen *312*, 18, (1900).

una prolungata purificazione il sale si mostra spesso impuro, per contenere una certa quantità di bleu di prussia che difficilmente si riesce a separare completamente: tale impurità si manifesta per la colorazione bluastra che rimane più aderente al vetro che non quella violetta del prussiato nero. Eliminata questa impurità, ho disidratato la soluzione oleosa del sale con alcool e con etere assoluti. La polvere amorfa è insolubile in alcool metilico ed etilico, molto igroscopica: corrisponde in tutti i suoi caratteri con quelli descritti da Skraup.

Mi sono dapprima occupato della determinazione di rapporti atomici fra ferro e potassio, analizzando il sale tenuto nel vuoto su ac. solforico.

I. Gr. 1,0500 di sostanza fornirono gr. 0,3022 di Fe_2O_3 e gr. 0,6280 di K_2SO_4.

II. Gr. 0,4126 di sostanza fornirono gr. 0.1228 di Fe_2F_3, e gr. 0,2770 di K_2SO_4.

Calcolando il rapporto atomico tra ferro e potassio si deduce

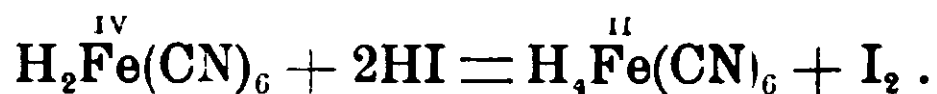
$$I)\ Fe : K = 1 : 1,9\ ;\ II)\ Fe : K = 1 : 2,0\ .$$

Venni così a stabilire in maniera indubbia che il rapporto era 2 K ad 1 Fe: rimaneva quindi esclusa la formola $KFe(CN)_5H_2O$. e dovevano prendersi in considerazione soltanto le due formole.

$$K_2Fe(CN)_6 . H_2O \quad e \quad K_2Fe(CN)_5H_2O\ .$$

La prima avrebbe contenuto il ferro tetravalente la seconda trivalente, il sale in questo caso sarebbe stato l'analogo del sale sodico descritto da Hofmann.

Avendo osservato che il prussiato nero separava l'iodo dal ioduro di potassio ho applicato il metodo iodometrico del Lenssen e Mohr di dosaggio della ac. ferricianidrico. Come è noto, l'acido ferricianidrico in tale reazione viene ridotto a ferrocianidrico. Se il sale fosse stato $K_2Fe(CN)_6$ avrebbe dovuto ridursi separando due atomi di iodio

$$H_2\overset{IV}{Fe}(CN)_6 + 2HI = H_4\overset{II}{Fe}(CN)_6 + I_2\ .$$

Invece il prussiato nero non separa che un atomo di iodio per ogni atomo di ferro, ho sempre ottenuto quantità di iodio inferiori ad un atomo per ogni atomo di ferro.

Gr. 0,6804 di sostanza consumarono gr. 0,3465 di $Na_2S_2O_5$, corrispondenti a gr. 0,2780 di iodio.

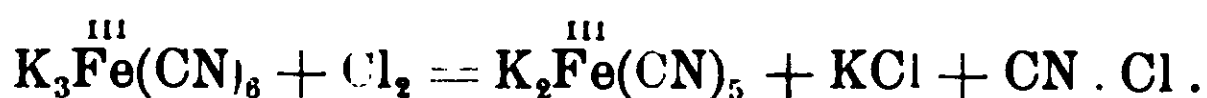
Si ha così il rapporto: Fe : I = 1 : 0,9. Ciò rendeva molto improbabile la formola di Bong e non rimaneva da considerarsi che la formola $K_2Fe(CN)_5H_2O$.

Le reazioni del perferricianuro rispondono infatti a quelle dei ferripentacianuri; come quelli da con solfato di rame un precipitato verde; con cloruro ferrico una colorazione verdastra, con i sali ferrosi colorazione bleu; con il cloridrato di idrossilamina in soluzione alcalina, prima una colorazione gialla, poi per riscaldamento colorazione rosso viva: reazione questa, propria a tutti i ferro o ferripentacianuri. Il prussiato nero come i veri acquo-sali trattiene tenacemente la molecola d'acqua in esso combinata. Esso possiede in soluzione un colore eguale a quello del sale $Na_2Fe(CN)_5H_2O$ che ho preparato con il metodo di Hofmann: come questo è amorfo, solubilissimo in acqua; per aggiunta di soda o potassa alla soluzione assume anch'esso una colorazione rosso-violetta che poi imbrunisce e infine passa al giallo con precipitazione di ossido ferrico.

La reazione di formazione del prussiato nero non doveva quindi procedere secondo l'ipotesi di Skraup, cioè

$$K_3\overset{III}{Fe}(CN)_6 + Cl = K_2\overset{IV}{Fe}(CN)_6 + KCl ;$$

ma come

$$K_3\overset{III}{Fe}(CN)_6 + Cl_2 = K_2\overset{III}{Fe}(CN)_5 + KCl + CN . Cl .$$

Il cloro agisce sul ferricianuro come agisce sulla maggior parte dei cianuri metallici, il cianuro mercurico compreso, con formazione di cloruro metallico e cloruro di cianogeno. Il cloruro di cianogeno, come dissi, si forma in grande quantità nella reazione di Skraup; operando in condizioni opportune, condensandolo, sono riuscito ad avere rendimenti di cloruro di cianogeno vicini a quello teorico.

Facendo agire per una molecola di ferricianuro due atomi di cloro, si ottiene un prodotto più facilmente purificabile. La reazione procede pure egualmente impiegando ferrocianuro, ma in questo caso appaiono quantità più notevoli dei prodotti secondari, che si formano pure in quantità sottoponendo a corrente di cloro a caldo, soluzioni di ferricianuro

Le analisi seguenti si riferiscono al sale ottenuto nelle reazioni descritte; purificato. e tenuto nel vuoto su ac. solforico a peso costante. Il sale, specie se non perfettamente puro, si decompone lentamente ma sensibilmente anche in essicatore. Trattiene pure spesso tenacemente piccole quantità di alcool.

I. Gr. 0,9980 di sostanza fornirono gr. 0,2851 di Fe_2O_3 gr. 0,6020 di K_2SO_4.

II. Gr. 0,8520 di sostanza fornirono gr. 0,2459 di Fe_2O e gr. 0,5294 di K_2SO_4.

III. Gr. 0.0986 di sostanza fornirono cc. 21.2 di N_2 a 746 mm. e a 15°.

In cento parti:

Calcolato per $K_2Fe(CN)_5H_2O$		Trovato		
		I	II	II
K	27,72	27,09	27,88	—
Fe	19,79	19,98	20,12	—
N	24,85	-	—	24,99

A conferma dei risultati ottenuti col ferro e ferricianuro potassico, ho fatto agire clorato sodico e ac. cloridrico sul ferrocianuro di sodio. La reazione procede in tutto come nei casi precedenti: ho precipitato con alcool la soluzione acquosa, procedendo come in precedenza; per purificare infine ulteriormente il sale, l'ho disciolto in alcool metilico e riprecipitato con etere. Come è noto il sale $Na_2Fe(CN)_5H_2O$ è solubile in alcool metilico. Il sale seccato con etere ed alcool assoluto, e in tutto identico al sale ottenuto con il metodo di Hofmann dal nitroprussiato. La determinazione di azoto del sale tenuto nel vuoto a peso costante su ac. solforico, condusse al risultato seguente:

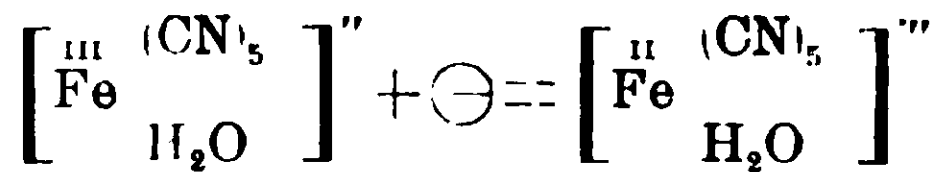
Gr. 0,0884 di sost. fornirono cc. 22 di N_2 a 750 mm e 20°.

In cento parti:

Calc. per $Na_2Fe(CN)_5H_2O$: N 28,06; trovato: 28,61.

Skraup aveva già notato la sensibilità del prussiato nero ai riducenti. Con l'amalgama di sodio si riduceva a ferrocianuro, con formazione però di ossido ferrico. Lo studio dei prodotti di riduzione del perferricianuro, mi ha confermato i fatti precedenti; formandosi l'acquo-ferropentacianuro, com'era facilmente prevedibile.

La reazione può essere rappresentata da:

$$\left[\overset{III}{Fe}\begin{matrix}(CN)_5\\ H_2O\end{matrix}\right]'' + \ominus = \left[\overset{II}{Fe}\begin{matrix}(CN)_5\\ H_2O\end{matrix}\right]'''$$

Operando a freddo ho osservata la formazione dell'acquocianuro ferroso, $K_3Fe(CN)_5H_2O$, dal prussiato nero, con il cloridrato di idrossilamina in soluzione alcalina, con i solfuri alcalini, con l'aldeide formica e l'acetone pure in presenza di alcali. Con questi riducenti il colore violetto della soluzione passa al giallo scuro: si precipita poi con alcool metilico od etilico il ferrocianuro formatosi.

Nella riduzione è necessario mantenere la temperatura a 0°, perchè i ferropentacianuri si decompongono in soluzione acquosa facilmente a temperatura superiore in ossido ferroso, che all'aria passa a ferrico, e ferrocianuro, il sale sodico, $Na_3Fe(CN)_5H_2O$, si decompone già alla temperatura di 5° [1]. Ciò spiega la formazione di ossido di ferro osservata dallo Skraup, e come a lui sia sfuggito il prodotto primario della riduzione.

Il sale $K_3Fe(CN)_5H_2O$, ottenuto con i riducenti su citati, e analogo a quello sodico: giallo chiaro, solubilissimo in acqua con una colorazione giallo scura volgente al nero: dà con solfato di rame un precipitato rosso bruno; con cloruro ferrico precipitato bleu: con gli acidi assume tosto colore bleu intenso: dà con l'idrossilamina in soluzione alcalina la nota reazione già citata, dei pentacianuri del ferro, ossidato con acqua di bromo riproduce istantaneamente il composto ferrico, che appare con la colorazione viola.

Ho analizzato il prodotto ottenuto riducendo il ferricianuro con aldeide formica in presenza di potassa; il sale amorfo, purificato per via di ripetute dissoluzioni in acqua e riprecipitazioni con alcool metilico, venne tenuto nel vuoto fino a peso costante.

I) Gr. 0,5478 di sost. fornirono gr. 0,1397 di Fe_2O_3 e gr. 0,4432 di K_2SO_4.

II) Gr. 0,7584 di sost. fornirono gr. 0,1860 di Fe_2O_3.

In cento parti:

Calcolato per $K_3Fe(CN)_5H_2O$		Trovato I	Trovato II
K	36,54	36,34	—
Fe	17,38	17,84	17,15

(1) Hofmann, Loc. cit.

La riduzione del prussiato nero a ferrocianuro $K_3Fe(CN)_5H_2O$ esclude anch'essa la possibilità della formula $K_2Fe(CN)_6$, inquantochè in questo caso con riducenti alcalini si sarebbe formato ferrocianuro $K_4Fe(CN)_6$.

I solfiti alcalini riducono pure i pentacianuri ferrici a ferrosi. ma per la tendenza ad associarsi dell'ione SO_3'', l'eccesso di solfito si combina con il cianuro complesso, generando i solfitopentacianuri caratterizzati dall'ione $\left[\overset{II}{Fe}\begin{matrix}(CN)_5\\ SO_3\end{matrix}\right]''''$.

Ho ottenuto infatti, riducendo il perferricianuro con un eccesso di solfito di potassio, alcalino per potassa, e lasciando la soluzione a sè per qualche giorno a 0°, il ferrosolfitocianuro $K_5\left[Fe\begin{matrix}(CN)_5\\ SO_3\end{matrix}\right]$

Esso cristallizza, per aggiunta di alcool alla soluzione acquosa, in piccoli prismi gialli, che perdono facilmente l'acqua di cristallizzazione all'aria diventando opachi. Il sale possiede tutte le reazioni dei ferropentacianuri

Ossidato con acqua di bromo assume prima un colore rosso vinoso, poi per ulteriore ossidazione si scinde mostrando le reazioni dell'acido solforico.

Il sale venne disidratato a peso costante nel vuoto su acido solforico.

I). Gr. 0,4552 di sostanza perdettero gr. 0.0408 di H_2O.

II). Gr. 0,4144 di sale anidro fornirono gr. 0,0720 di Fe_2O_3 e gr. 0,3926 di K_2SO_4. In cento parti.

I. Calcolato per $K_5Fe(CN)_5SO_3.3H_2O$: H_2O 10.46; trovato: H_2O 8,96.

II. Calcolato per $K_5Fe(CN)_5SO_3$: K 42,38; Fe 12.09.

Trovato : K 42,54; Fe 12,15.

Il prussiato nero si trasforma in nitroprussiato per azione dell'acido nitrico e di quello nitroso, in tale reazione si ha però una notevole decomposizione del sale. Invece esso assorbe assai lentamente il biossido di azoto, trasformandosi in nitroprussiato.

Per ricomfermare la natura del perferricianuro, hò seguito il processo di Hoffmann applicandolo anzichè al nitroprussiato di sodio a quello di potassio.

Ho ridotto il nitroprussiato potassico in presenza di carbonato di potassio con il cloridrato di idrossilamina a 0°, ho precipitato.

con alcool il ferropentacianuro, che dopo purificato ho ossidato con acqua di bromo. Il ferripentacianuro venne poi separato e purificato con il metodo su descritto. Esso è identico e si comporta identicamente al perferricianuro, in tutte le sue reazioni; si distingue solo dal sale sodico corrispondente per la sua insolubità in alcool metilico.

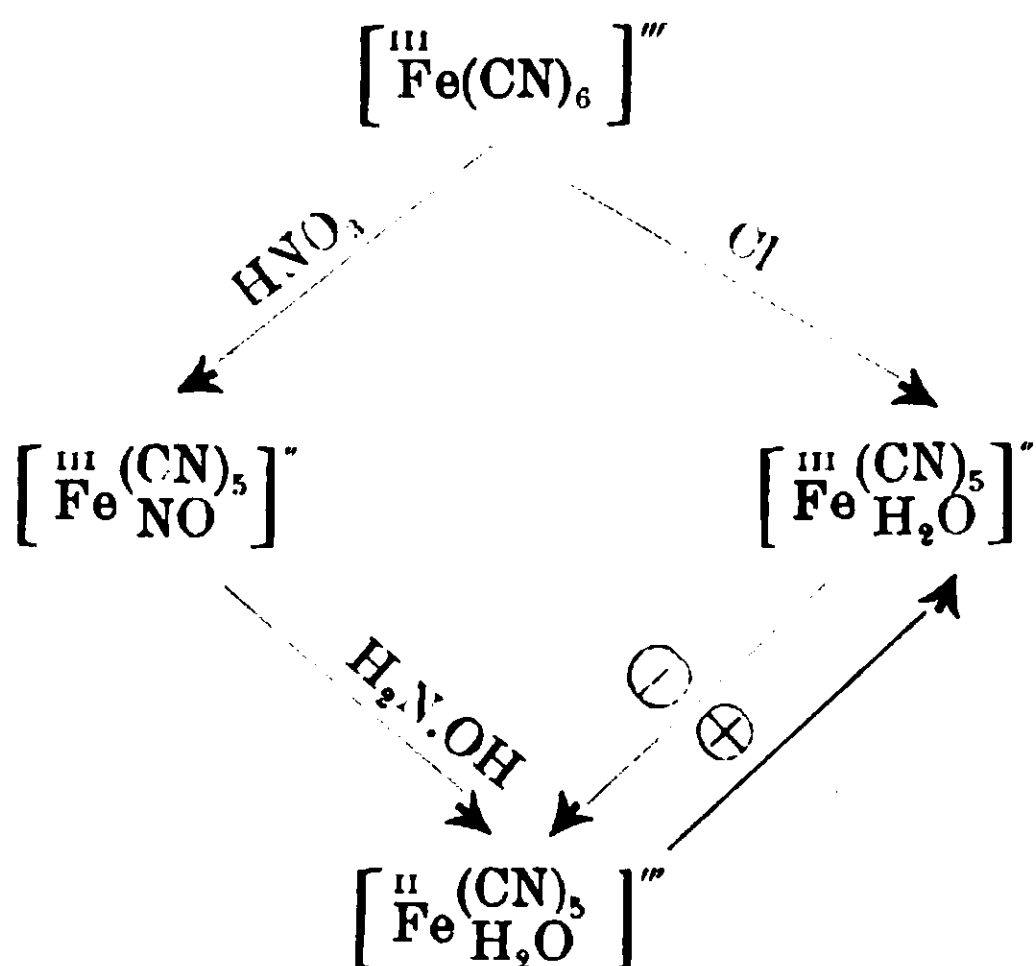
Lo schema seguente mostra il complesso delle reazioni che ho studiate e pone in confronto il metodo diretto di formazione degli acquo-ferripentacianuri dai ferricianuri per azione del cloro, e quello dell'Hofmann attraverso i nitroprussiati:

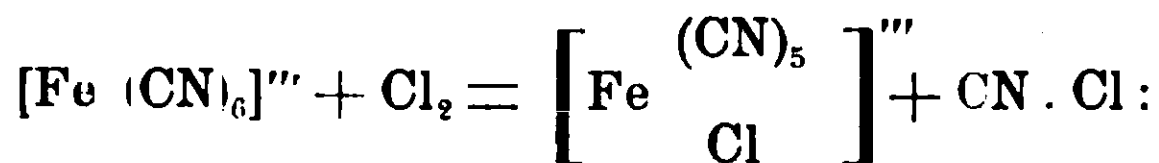
$$\left[\overset{III}{Fe}(CN)_6\right]'''$$

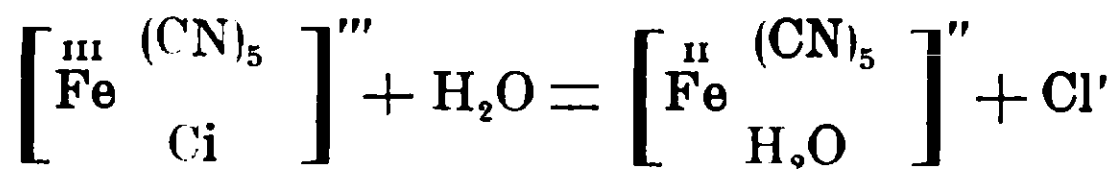
HNO_3 ↙ ↘ Cl

$$\left[\overset{III}{Fe}\begin{matrix}(CN)_5\\NO\end{matrix}\right]'' \qquad \left[\overset{III}{Fe}\begin{matrix}(CN)_5\\H_2O\end{matrix}\right]''$$

$H_2N.OH$ ↘ ↙ $\ominus$ ↗ $\oplus$

$$\left[\overset{II}{Fe}\begin{matrix}(CN)_5\\H_2O\end{matrix}\right]'''$$

Da quanto ho esposto risulta che l'azione del cloro, sia libero, sia formantesi dall'azione fra ac. cloridrico e ac. clorico, sui ferricianuri si compie secondo le reazioni seguenti, supponendo che il cloro dapprima agisca sostituendo nel ione complesso:

$$[Fe(CN)_6]''' + Cl_2 = \left[Fe\begin{matrix}(CN)_5\\Cl\end{matrix}\right]''' + CN.Cl:$$

che poi il cloro monovalente, per la sua grande tendenza a sussistere come ione semplice si liberi da quello complesso, e il posto di coordinazione che esso occupava, venga ad essere occupato da una molecola di acqua:

$$\left[\overset{III}{Fe}\begin{matrix}(CN)_5\\Cl\end{matrix}\right]''' + H_2O = \left[\overset{II}{Fe}\begin{matrix}(CN)_5\\H_2O\end{matrix}\right]'' + Cl'$$

L'azione del cloro è del tutto parallela a quella dell'ac. nitrico che conduce ai nitroprussiati. L'ac. nitrico sposta dapprima uno dei gruppi — CN dell'ac. ferricianidrico, e il biossido di azoto formatosi nelle reazioni secondarie, per riduzione dell'ac. nitrico, viene addizionato come la molecola d'acqua nel caso precedente. Io ho anche notato la formazione del prussiato nero per azione dell'ac. solforico sul ferricianuro.

L'azione dell'alogeno sull'ione complesso $[Fe(CN)_6]'''$ procede adunque gradualmente: ciò non implica alcuna assimetria nella funzione dei gruppi coordinati in seno all'ione stesso. Come un solo atomo di idrogeno, nell'azione diretta del cloro sul metano, così nell'ione complesso uno solo dei sei gruppi eguali può venire sostituito da un atomo di cloro. In accordo con la teoria del Werner che stabilisce la simmetria di essi gruppi rispetto all'atomo metallico.

I fatti che ho trattati inducono a considerazioni generali sulla natura di quei cianuri estremamente complessi, che si ottengono per scissione dei ferro e ferricianuri con gli acidi e con gli alogeni; ed allo studio di questi tenterò di applicare le considerazioni su esposte.

Milano, Laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore.

Azione dell'idrogeno solforato sull'acido fulminico.

Nota di LIVIO CAMBI.

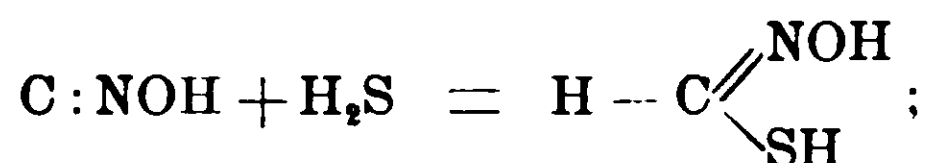
(*Giunta l'11 luglio 1910*).

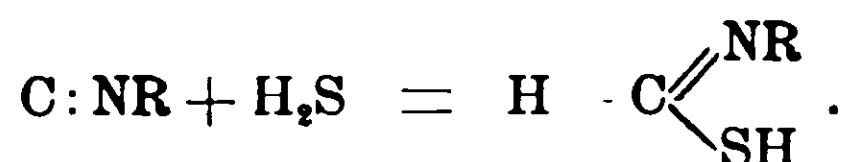
Proseguendo nello studio degli acidi carbotioidrossamici, contenenti l'aggruppamento $-C\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown SH\end{matrix}$, da me iniziato con le ricerche sull'acido $C_6H_5.C(NOH)SH$, l'unico della serie finora noto (1), mi sono rivolto al tioformoidrossamico, $H.C(NOH)SH$, come al termine più interessante. Esso doveva manifestare come primo termine della serie un'attività a reagire ancor maggiore del derivato

(1) L. Cambi, Rendiconti della R. A. dei Lincei, XIII, I, pag. 687.

benzoico I rapporti che possiede con l'acido fulminico e con quello cianidrico, e. per quanto riguarda i composti solforati del carbonio. con gli acidi tioformici, interessavano maggiormente a caratterizzarlo.

Nef nelle indagini con cui stabiliva il comportamento dell'acido fulminico come carbilossima, C : NOH, previde anche una addizione diretta dell'idrogeno solforato con quell'acido:

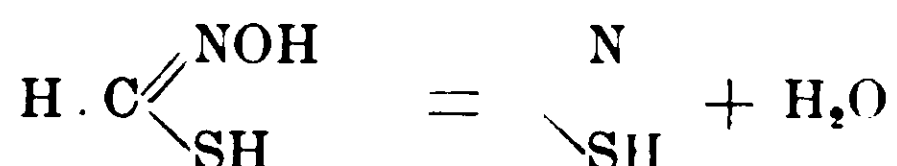
$$C:NOH + H_2S = H - C\begin{matrix} \nearrow NOH \\ \searrow SH \end{matrix} ;$$

con formazione dell'acido formotioidrossamico. Addizione analoga a quella dell'acido cloridrico che conduce al cloruro dell'acido formoidrossamico H.C(NOH)Cl; e in armonia con il comportamento delle carbilamine con l'idrogeno solforato:

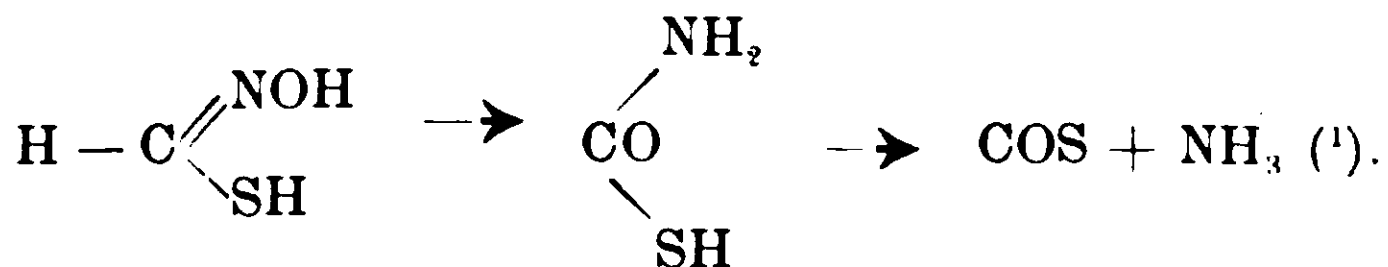
$$C:NR + H_2S = H - C\begin{matrix} \nearrow NR \\ \searrow SH \end{matrix} .$$

Nef notava che facendo agire a freddo l'acido solfidrico sul fulminato di argento sospeso in acqua si genera in soluzione un composto instabile che contiene solfo e argento e che si scinde producendo solfuro di argento. Supponeva la formazione del sale solubile HC(NOAg)SH, che poi veniva a decomporsi ([1]).

L'esistenza e la formazione dell'acido tioformoidrossamico non aveva ricevuto finora ulteriori conferme. L'ipotesi della sua formazione diretta dall'acido fulminico è in accordo con il comportamento di questo composto del carbonio bivalente, comportamento esteso e confermato in nuove reazioni dai lavori di C. F. Palazzo. di Scholl.

Era noto fin da antiche esperienze che facendo agire l'idrogeno solforato sui fulminati dei metalli pesanti in presenza di acqua si forma principalmente solfocianuro di ammonio ([2]). La formazione di acido solfocianidrico può porsi in stretta relazione con quella dell'acido tioidrossamico:

([1]) Nef, Liebig's Annalen, 280, pag. 315.
([2]) Vedi anche Scholl u. Kager, Berichte, 33, pag. 51.

$$H.C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow SH\end{matrix} = \begin{matrix}N \\ \searrow SH\end{matrix} + H_2O$$

Anche l'ammoniaca si può produrre per scissione di questo acido

$$H-C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow SH\end{matrix} \rightarrow CO\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow SH\end{matrix} \rightarrow COS + NH_3$$ [1].

Agli antichi autori il primo prodotto deve essere sfuggito per la sua instabilità.

Ho fatto agire a freddo l'idrogeno solforato sul fulminato mercurico, sospeso in acqua, con corrente molto rapida di gas solfidrico. Filtrato il liquido dal solfuro mercurico separatosi, ho notato che questo dava con un eccesso di sale ferrico una colorazione violetto azzurra molto intensa e che per aggiunta di acido cloridrico o solforico diluiti passava all'azzurro. Se il liquido veniva lasciato a sè per un certo tempo o più rapidamente riscaldando, manifestava con cloruro ferrico la reazione dell'acido solfocianidrico. Il colore azzurro-violetto ricorda la colorazione analoga che l'acido benzotioidrossamico dà con cloruro ferrico. Da questi fatti l'esistenza dall'acido tioformoidrossamico veniva confermata.

Ho aggiunto alla soluzione acquosa filtrata, contenente l'acido, un eccesso di soluzione satura di carbonato sodico, ed ho sottoposto il liquido a distillazione nel vuoto; il residuo così ottenuto venne ripreso con alcool. L'alcool discioglie un sale sodico che possiede la reazione caratteristica, su citata, dell'acido; evaporando il solvente nel vuoto il sale sodico si ottiene amorfo. Per caratterizzare l'acido l'ho eterificato, aggiungendo alla soluzione alcoolica del sale cloruro di benzile e riscaldando lievemente. Distillato l'alcool e ripreso il residuo con acqua si separò una massa oleosa che si rapprese in squamme madreperlacee; la sostanza cristallina così ottenuta venne purificata dall'alcool. Fonde a 144-146°; cristallizza in grandi prismi allungati incolori; è poco solubile in etere, etere di petrolio, benzolo; solubile in alcool.

[1] Vedi anche Scholl u. Kacer, Berichte, 23, pag. 51.

La determinazione di azoto condusse al risultato seguente:

Gr. 0,0776 di sostanza diedero cc. 5,5 di N_2 a mm. 747 e a 15°.

In cento parti:

Calcolato per C_7H_7S. CH(NOH): 8,39; trovato: 8,25.

L'etere benzilico non può confondersi con il solfocianuro nè con l'isosolfocianuro di benzile, sostanze ben note; ed è anche noto l'isomero $C_7H_7S.CO.NH_2$, il tioetere dell'ac. monotiocarbamico. da cui pure si distingue per le sue proprietà.

Per confermare il risultato ottenuto tentai di riprodurre l'acido ora descritto per una via tutt'affatto indipendente, analoga a quella che mi ha condotto all'a. benzotioidrossamico. Ottenni i sali alcalini di quest'acido facendo agire l'idrossilamina sui ditiobenzoati alcalini C_6H_5. CS. SR. Nel caso presente, l'idrossilamina avrebbe dovuto agire sui sali dell'acido ditioformico H. CS. SH

Dei sali dell'a. ditioformico e dell'acido stesso non si trovano però notizie nella letteratura.

Facendo reagire il cloroformio sui mercapturi alcalini si ottennero gli eteri dell'a. ortotioformico [1]. $H.C\begin{cases}SR\\SR\\SR\end{cases}$, ma non è stato descritto alcun prodotto ottenuto dal cloroformio con i solfuri alcalini, per una reazione analoga a quella che conduce dal fenilcloroformio ai ditiobenzoati.

Il cloroformio reagisce con i solfuri alcalini. In soluzione alcoolica, con solfuro sodico in proporzione di due molecole ad una di cloroformio, riscaldando lievemente avviene la reazione con precipitazione di cloruro sodico, mentre la soluzione assume un colore rosso-aranciato.

La soluzione alcoolica intensamente colorata, filtrata dal cloruro sodico, venne posta a distillazione nel vuoto fino ad eliminazione completa del solvente; il residuo venne ripreso con acqua. Alla soluzione acquosa, pure colorata come quella alcoolica, venne aggiunta una soluzione ottenuta saturando il cloridrato di idrossilamina con carbonato sodico: si ha tosto effervescenza per svolgimento di idrogeno solforato. e contemporaneamente il colore della soluzione passa al giallo chiaro. Per scacciare l'a. solfidrico che in parte più o meno notevole rimane sempre combinato in soluzione, e che può mascherare le reazioni dell'a. tioformoidrossamico

ho neutralizzato con a. solforico molto diluito. Operando poi identicamente a quanto ho descritto precedentemente ho ottenuto anche in questo caso un sale sodico solubile in alcool, che dà le stesse reazioni cromatiche del sale precedente.

Questo sale sodico, solubilissimo in acqua e in alcool, dà per precipitazione i sali di vari metalli pesanti, tutti amorfi: Un sale di cadmio bianco; un sale di piombo giallognolo; mercurico pure giallognolo; di nichel rosso bruno; di cobalto bruno; rameico nerastro, che non muta colore per trattamento con anidride solforosa; infiue un sale di argento giallo chiaro che presto annerisce.

Il sale di nichel, seccato nel vuoto su ac. solforico a peso costante, diede il risultato seguente all'analisi:

Gr. 0.1504 di sostanza diedero cc. 13.2 di N_2a mm. 752 e a 16°.

In cento parti:

Calcolato per Ni (S . CH : NO): N 10.49; trovato: 10,25.

I sali di cadmio e di rame si mostrarono analogamente costituiti.

Il sale sodico fornisce, nelle condizioni già notate, un etere benzilico che, come il precedente, fonde a 144° 146°; l'identità con quello venne riconosciuta anche alla prova per fusione della miscela dei due eteri. L'analisi condusse ai risultati:

I. Gr. 0,1074 di sost. diedero cc. 7,6 di N_2a mm. 757 e a 14°

II. Gr. 0,3024 di sost. diedero gr. 0,4194 di Ba So_4

In cento parti:

	Calcolato per C_7H_7S . CH (NOX)	Trovato I	Trovato II
N	8,39	8.38	—
S	19,18	—	19,04

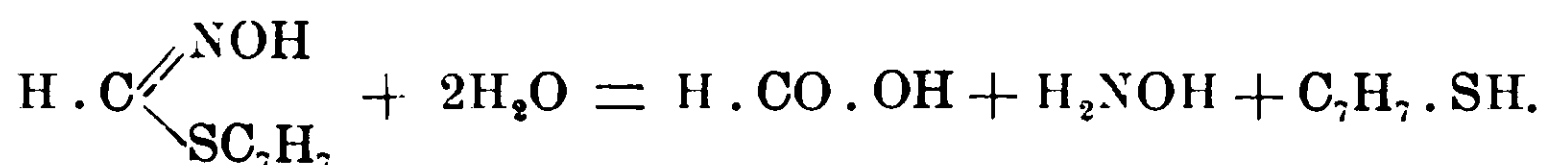
Dell'etere benzilico venne inoltre determinato il peso molecolare per via ebullioscopica in alcool.

I. In gr. 16,40 di solvente gr. 0,2580 di sost. $\Delta = 0°,10$

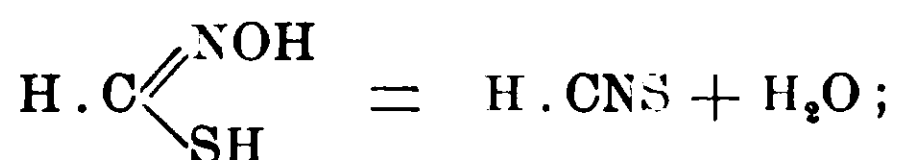
II. In gr. 16,40 di solvente gr. 0,5010 di sost. $\Delta = 0°,19$

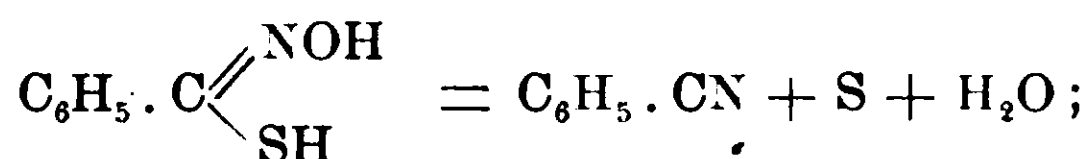
P. M. calcolato per C_8H_9ONS: 167,16; trovato: I) 180,9; II) 184,9

L'etere stesso in soluzione acquoso-alcolica all'ebollizione, in presenza di acido cloridrico, si scinde in solfidrato di benzile, acido formico e idrossilamina:

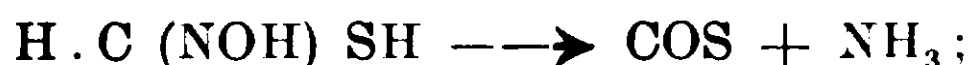
$$H.C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow SC_7H_7\end{matrix} + 2H_2O = H.CO.OH + H_2NOH + C_7H_7.SH.$$

Si riconosce facilmente per le sue proprietà caratteristiche il solfidrato di benzile, e dalla soluzione dopo aver separata il mercaptano si ottiene per evaporazione il cloridrato di idrossilamina, che pure si riconosce in tutte le sue proprietà. La formazione dell'idrossilamina e del solfidrato benzilico dimostrano la struttura data a l'etere.

Anche l'acido ottenuto per la seconda via si scinde facilmente producendo principalmente a. solfocianidrico, e per la sua solubilità in acqua e per la sua instabilità finora non sono riuscito ad ottenerlo libero. Tanto acidificando la soluzione del sale sodico, come decomponendo con idrogeno solforato il sale di rame, ho sempre notato la trasformazione in a. solfocianidrico più o meno lentamente. Le soluzioni danno dapprima con i sali ferrici la colorazione azzurro-violetta, poi quella rossa dei solfocianuri. La scissione

$$H.C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow SH\end{matrix} = H.CNS + H_2O;$$

è analoga a quella dell'a. benzoidrossammico, che libero si scinde rapidamente secondo

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow SH\end{matrix} = C_6H_5.CN + S + H_2O;$$

in questo caso la presenza del gruppo fenilico non permette la formazione dell'aggruppamento dell'a. solfocianidrico.

Il sale sodico dell'a. tioformoidrossamico in soluzione si decompone lentamente con formazione di ammoniaca; in questo caso deve intervenire l'altra scissione.

$$H.C(NOH)SH \longrightarrow COS + NH_3;$$

analoga a quella presentata anche dall'a. formoidrossamico.

Riscaldando il sale stesso, seccato nel vuoto, si ha formazione di solfocianuro di sodio, per una scissione simile alla precedente con formazione di acqua.

L'etere benzilico descritto fonde senza decomporsi, ma fuso con anidride benzoica a 80-85° in quantità equimolecolari si decompone analogamente generando solfocianuro di benzile. La massa raffreddata venne trattata con soluzione di carbonato sodico, che disciolse l'acido benzoico formatosi, e lasciò come residuo il solfocianuro di benzile. Il solfocianuro venne purificato dall'alcool: fonde a 40-42°, corrispondendo ai dati già noti. Venne identificato oltrechè all'analisi colla prova della fusione in mescolanza con il solfocianuro ottenuto da solfocianuro di potassio e cloruro di benzile. La scissione procede adunque secondo

$$H.C(NOH)SC_7H_7 - H_2O = CN.SC_7H_7;$$

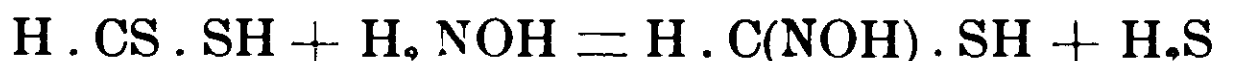
ciò costituisce una riconferma della costituzione dell'etere.

Dall'insieme delle reazioni che ho esposto risulta provata l'esistenza dell'a. tioformoidrossamico e della sua formazione per unione diretta dell'idrogeno solforato con l'a. fulminico, come per azione dell'idrossilamina sul sale che si genera per la reazione del solfuro di sodio con il cloroformio in soluzione alcoolica.

Sotto quest'ultimo aspetto l'azione dell'idrossilamina può considerarsi come un mezzo per riconoscere l'esistenza dei ditioacidi R.CS.SH.

Dai prodotti della reazione del cloroformio, l'acido tioformoidrossamico, teoricamente, non può formarsi che per due reazioni:

$$H.CS.SH + H_2NOH = H.C(NOH).SH + H_2S$$

$$H.CS.Cl + H_2NOH = H.C(NOH).SH + HCl.$$

Ma l'esistenza di un cloruro H.CS.Cl in seno ad una soluzione contenente un eccesso di solfuro alcalino è poco probabile. D'altra parte lo svolgimenta di a. solfidrico per azione dell'idrossilamina con la scomparsa contemporanea del colore aranciato, colore che ricorda quello dei ditiobenziati, rendono molto probabile la prima ipotesi.

La prima reazione si applica generalmente ai ditioacidi; ho osservato che tale reazione sui xantogenati che forniscono gli ac. tioidrossamici corrispondenti. Aggiungerò che i monotioacidi reagiscono con l'idrossilamina generando a. idrossamico e idrogeno solforato.

Mi propongo di indagare più dettagliamente le reazioni che descritte nella nota presente.

Milano, laboratorio di elettrochimica del R. Istituto Tecnico superiore.

Identificazione dell'olio di colza: sua ricerca nelle miscele con olio d'oliva ed altri olii commestibili.

Nota di M. TORTELLI e V. FORTINI.

(Giunta il 6 luglio 1910).

Non esiste al presente una *reazione particolare dell' olio di colza*, ed in generale degli olii estratti dai semi delle crocifere, che sia affatto raccomandabile per la loro ricerca nelle miscele di olii commestibili.

Quelle più note di Mailho (¹) e di Schneider (²), come pure quella più recente di Palàs (³), sono state oramai riconusciute prive di qualunque valore.

Le due prime, si fondano sulla pretesa che lo zolfo sia un elemento costituitivo costante degli olii di crocifere, e quindi che si debba ritrovare sempre in cotesti olii; ma oggidì è ben risaputo. che ciò non è esatto: non solo vi ha che si può sempre, per via di opportuni trattamenti. raffinare l'olio in guisa da togliergli anche quella menoma dose di zolfo che uaturalmente in taluni di essi può venirsi a trovare; ma, ed è ben più, si sa che gli *olii di colza* estratti a freddo sono tutti e assolutamente esenti di zolfo. E sono appunto questi ultimi. cioè gli olii di colza che il commercio ci porge sotto la qualifica di *olio di colza raffinato extra*, precisamente quelli che vengono usati talvolta da soli e direttamente per l'alimentazione, e che più spesso sono applicati per l'adulterazione degli altri olii alimentari; atteso anche il fatto che in essi il sapore acre e sgradevole che ci presentano spiccatamente gli olii di colza ottenuti per estrazione riesce di solito fortemente attenuato (⁴).

(¹) V. Chevallier Dict. des Altér et Falsif, pag. 636.

(²) Dingler's Polyt Journ., Bd. 161, pag. 464.

(³) Journ. Soc. Chem. Ind., 1897, pag. 361.

(⁴) Vedasi anche: Girard, Monit. Scien., 1889, pag. 1186; Scheweissinger, Zeit. f. Angew. Ch. 1891, pag. 379; De Negri e Fabris, Ann. Lab. Chim. Gab. Vol. II, pag. 133; Lewkowitsch, Tecnonologie et Analyse chimique des Huiles, Grasses, Cires: Vol. II, pag. 797.

La reazione cromatica più recente, di Palàs ([1]), che vuol rintracciare *l'olio di colza* negli olii d'oliva mediante il reattivo di Schiff, cioè agitando l'olio stesso con solfito di rosanilina, è ancor più destituita di ogni valore, stante che qualunque olio il quale contenga anche in piccolissime quantità delle sostanze capaci di ridurre il nitrato di argento, porge cotesta reazione; sì come dimostrano anche, fra altre, le esperienze di Lewkowitsch ([2]).

L'insuccesso pieno di queste e delle altre reazioni speciali fin qui sperimentate per *l'olio di colza* ci condusse a pensare, che per la sua identificazione e per la sua ricerca non si potesse altrimenti operare con successo, che prendendo di mira il costituente più importante e prevalente *dell'olio di colza stesso*. E così; come già aveva fatto uno di noi, insieme al Dott. Ruggeri, per l'olio di arachide, e cioè dalle proprietà specifiche dell'acido arachico desumere il metodo più sicuro e preciso per il ritrovamento di cotesto olio nelle miscele; così abbiamo pensato che l'acido erucico, che è il costituente caratteristico e prevalente dell'olio di colza, e degli olii delle crocifere in generale, potesse porgerci la base meglio sicura per risolvere il problema che ci eravamo proposti.

E possiamo qui di subito affermare che siamo in effetto ben riusciti: attesochè l'acido erucico ne offre per le sue proprietà speciali, appunto, il modo di eseguire seguitatamente tre determinazioni diverse le quali cospirano, e di un modo affatto concorde e nettamente precisato, a rivelarne la presenza nelle miscele, anche quando in esse codesto olio non sia contenuto che in proporzioni relativamente piccole (10 %).

Queste tre determinazioni sono:

I. L'indice di iodio degli acidi grassi che dànno un sapone di piombo affatto insolubile, o poco solubile almeno, nell'etere etilico;

II. Il punto di fusione di codesti stessi acidi grassi ricavati dal sapone di piombo;

III. La temperatura critica di solubilità del sale sodico del miscuglio di acidi che si ottennero scomponendo la soluzione ete-

([1]) J. Soc. Ch. Ind., 1897.
([2]) Lewkowitsch, luogo cit., pag. 797.

rca dei saponi di piombo, ottenuta in seguito al primo di questi tre saggi.

Da ciò appare chiaramente, come il fondamento del nostro metodo sia il processo di *separazione degli acidi grassi liquidi* mediante la formazione dei sali di piombo, quale fu proposto fin dal 1900 da Tortelli e Ruggeri; processo però opportunamente modificato in guisa da porre nella maggiore possibile evidenza i risultati delle tre *determinazioni differenziali* or ora indicate; i quali risultati hanno tutti per loro base le proprietà dell'acido erucico, e segnatamente queste: di essere l'acido erucico un acido della serie oleica, della formola $C^{22}H^{42}O^{2}$, che rassomiglia assai all'acido oleico $C^{18}H^{34}O^{2}$, e segnatamente per la sua capacità di saturarsi fissando due atomi di cloro o di bromo o di iodio, o uno di ossigeno; ma che ne differisce, e di un modo spiccato, per la relativamente piccola solubilità del suo sale di piombo nell'etere etilico, e pure per la minor solubilità del suo sale sodico nell'alcole.

La modificazione del detto processo Tortelli e Ruggeri, di cui qui ci serviamo, consiste in questo: che si stabilisce il trattamento con etere etilico in guisa tale che mentre si ottiene tuttora la dissoluzione completa del sapone di piombo degli acidi liquidi degli olii di oliva e degli altri olii commestibili in generale, invece non si ottiene che soltanto parzialmente quella del sapone di piombo dell'acido erucico, dove sia presente l'olio di colza di cui questo acido è il costituente tipico. Con che da una parte noi abbiamo: che, « scomponendo i saponi di piombo che dell'olio in prova sono rimasti indisciolti nell'etere etilico otterremo un miscuglio di acidi grassi solidi » in cui, se olio di colza era presente, si trova ad essere frammisto anche una parte dell'acido erucico di questo olio; e perciò ne modifica i caratteri, e segnatamente *l'indice di iodio* e il *punto di fusione*, di una guisa caratteristica e nettamente rilevabile. E cioè: quanto all'*indice di iodio di cotesti acidi grassi* si ha che mentre per quelli ricavati dall'*olio di colza* sale a 62 unità, quello degli stessi acidi dell'olio d'oliva è di circa 8 unità, ed intermedii sono gli indici di iodio degli altri acidi delle miscele dei due olii. La stessa relazione, benchè leggermente attenuata, si verifica anco per l'olio di colza rispetto agli altri olii alimentari, come a dire gli olii di arachide, di sesamo, di cotone, ecc.

E quanto *al punto di fusione di cotesti acidi si ha, che men-*

tre per l' olio d' oliva esso sale a 58° intorno, e così è ail' in circa per gli acidi degli *olii di cotone, d'arachide, di sesamo*, ecc.: invece per *l'olio di colza* esso discende a 41°; e regolarmente intermedii appariscono i *punti di fusione* delle varie miscele dell'olio d'oliva con l'olio di colza.

Dall'altra parte. si ha, che in pieno accordo con queste due determinazioni procede l'altra che si esegue « sugli acidi grassi i cui saponi di piombo si disciolgono nell'etere etilico» : e più precisamente si ha. che la solubilità nell'alcole che il sapone sodico di questi acidi ci presenta è caratteristica anch' essa della presenza *dell'acido erucico*. Infatti, mentre che da una soluzione in alcole assoluto, di 2 $^1/_2$ del salei sodico di codesti acidi ricavati dall'olio di oliva in 100 di alcole, si ha riprecipitazione del sale stesso a 24° intorno e che ad una temperatura di poco inferiore, cioè a circa 20°, la si ha per gli altri oli-alimentari. di arachide, di sesamo, di cotone per converso, ii sale sodico di cotesti acidi ricavati alla stessa guisa dall'olio di colza si precipita a circa 48°. e la miscela al 50 % di olio di colza e di olio di oliva si precipita a 40°; e le altre miscele che contengono da 30 a 10 % di olio di colza manifestano una quasi costanza in cotesto punto di precipitazione, che per tutti si verifica fra i 34 e 35°

Si hanno dunque, come dicevamo. *tre saggi* differenti, e indipendenti fra di loro. i quali cospirano tuttavia efficacemente, e concordamente. a dar modo non solo di identificare *l' olio di colza*. ma eziandio a farci riconoscere la presenza di questo olio nelle miscele quand'anche esso non v' entri se non se in una proporzione non superiore al 10 %; e ciò appunto si ottiene su la base dei caratteri specifici del costituente fondamentale dell'olio di colza. cioè *dell'acido erucico*

Ecco il metodo:

In un palloncino della capacità di circa 250 cm^3, si pesano 20 gr. di olio e dopo avervi aggiunto 50 cm.^{3} di una soluzione alcolica di potassa (fatta con 120 gr. KOH e 1000 cm^3 di alcole a 90°) lo si chiude con un tappo di sughero. attraversato da un tubo di vetro. lungo un 70 cm., piegato ad un angolo ottuso e affilato alla sua estremità superiore: quindi si pone il palloncino su di un bagno maria bollente. Dopo che la saponificazione è compiuta che di solito si compie entro un quarto d'ora. e lo si manifesta all' appa-

renza omogenea e limpida che assume il liquido), si leva il palloncino di sopra il b. m., e vi si versano da prima due o tre goccie di fenolftaleina e poi, a goccia a goccia, quanto occorre di acido acetico al 10 % per neutralizzare esattamente il liquido; dopo di che si trasforma il sapone di potassa in sapone di piombo. Per far questo si mettono entro ua matraccio foggiato a pera, di bocca larga e della capacità di 1/2 litro circa, 300 cm³ di una soluzione di acetato neutro di piombo al 7 %, ivi si scalda, e quando il liquido ha elevato il bollore, si toglie il matraccio di sopra alla fiamma, e vi si versa il contenuto dal palloncino, sotto forma di un sottile filetto liquido, nel mentre che si continua ad agitare bene il liquido piombico bollente. Fatto ciò s' immerge il matraccio nell'acqua fredda, corrente; e quivi si tiene, sempre agitandolo con moto circolare, per dieci minuti: con che tutto il sapone piombico si viene a deporre e a fissarsi tenacemente nelle pareti e al fondo del matraccio, nel mentre che il liquido si fa limpido: allora si lava il sapone, per tre volte di seguito, ognuna con circa 200 cm³ di acqua distillata e calda ma non bollente: poi lo si raffredda; e quindi, dopo di averne tolte, mercè della carta da filtri, le poche grosse goccie di acqua ancora aderenti al sapone (¹), si versano nel matraccio 80 cm³ di etere etilico. Si agita ora per distaccare con l' etere la più gran parte del sapone dalie pareti e dal fondo del matraccio; poi si congiunge il matraccio stesso con un piccolo refrigerante verticale e lo si scalda dolcemente per 20 o 30 minuti circa, durante i quali si sorveglia, e si agita a quando a quando il matraccio per completare il distaccamento del sapone dal vetro. Fatto ciò, si chiude il matraccio con un tappo di sughero, e si lascia in riposo per un'ora, entro uu bagno d'acqua mantenuto alla temperatura di 15° precisi. (E' necessario attenersi scrupolosamente, così per la temperatura come per il tempo di riposo a quelli ora indicati, perocchè tale regolarità è d' importanza capitale per il buon risultato della determinazione). Durante cotesto riposo il contenuto del matraccio si sarà diviso in due strati; l'uno liquido, e affatto limpido, che soprastà all'altro; e questo altro solido, polverulento, e che si sarà deposto al fondo del matraccio. Si decanta allora la solu-

(¹) Serve bene a tale scopo una striscia di carta da filtro tagliata in sottili striscette, alla guisa di una frangia, che si avvolge ad una bacchetta di vetro, in modo da formarne una specie di pennello.

zione eterea attraverso un filtro [1], in un imbuto separatore, badando a far cadere dentro il filtro il meno che si può del sapone rimasto indisciolto. Il filtro così usato si pone da parte, coperto; e nel matraccio a pera si versano altri 40 cm³ di etere, e si ripete il riscaldamento per 20 minuti con refrigerante a ricadere; quindi si tappa il matraccio ed esattamente come la prima volta si lascia il tutto in riposo per un'ora, in una vaschetta d'acqua, a 15°.

Trascorso il qual tempo si raccoglie tutto il sapone rimasto indisciolto, sul filtro che si era già prima adoperato; e si lava il matraccio e il precipitato servendosi esattamente per ciò di 40 cm³ di etere [2].

Il sapone di piombo, così lavato, si fa cadere in un imbuto separatore, forando cioè il filtro e aiutandosi con la spruzzetta ad etere, e adoperandovi di questo in circa 100 cm³.

Si hanno così due imbuti separatori; in uno de' quali sono raccolti i saponi di piombo solubili nell'etere, e nell'altro son raccolti i saponi di piombo insolubili nell'etere. In ambedue questi separatori, allo scopo di decomporre il sapone di piombo, e di ottenerne gli acidi grassi puri, si aggiunge dell'acido cloridrico al 20 % e nella quantità di circa 150 cm³; e si agita fortemente; indi si lascia a sè, e quando l'etere sia tornato a separarsi limpido, si fa scolare lo strato acquoso sottostante, insieme al cloruro di piombo formatosi.

Lo stesso trattamento viene ripetuto con altri 100 cm³ del detto acido cloridrico, ed eventualmente lo si ripete anche una terza volta; e di poi si lava la soluzione eterea per due volte, ognuna con 100-150 cm³ di acqua distillata, evitando però di agitare troppo fortemente per non aver a produrre un'emulsione tenace. Scolata che sia l'ultima acqua, si travasa la soluzione eterea su di un filtro a pieghe raccogliendone il filtrato in una capsula di vetro.

Si hanno così due capsule nelle quali, mercè lo svaporamento del solvente, che si deve fare alla temperatura più bassa possibile, si vengono a raccogliere nell'una gli *acidi liquidi*, e nell'altra gli *acidi solidi* dell'olio in esame.

[1] Occorre di avere cura del buon funzionamento del filtro.

[2] A tal uopo si misurano entro una ordinaria spruzzetta da etere 40 cm³ di etere etilico, e con questo si eseguiscono appunto tutti i lavaggi.

Degli *acidi solidi,* così ottenuti, si determina il *punto di fusione*, mercè uno dei soliti metodi. Noi abbiamo sempre adoperato per ciò il tubetto a bolla, prendendo come *punto di fusione* la temperatura segnata dal termometro al momento in cui il grasso cade nella parte inferiore della bolla: dopo di che si determina di essi acidi solidi l'*indice d'iodio*, e ciò secondo il metodo di Hübl.

Sapone sodico degli acidi liquidi. — Gli *acidi liquidi*, ora ottenuti, si disciolgono in 40 cm³ di alcool assoluto; indi si scalda dolcemente il tutto, e poi vi si va aggiungendo, a poco a poco, una soluzione satura di carbonato di sodio, in fino ad avere la saturazione ed anche un poco in eccesso. Si ripone la capsula sul b. m. bollente e vi si trattiene infino a che il sapone sia divenuto quasi secco: dopo di che lo si pone in un essiccatore ad acido solforico, dove si pratica il vuoto. Quando la massa è divenuta secca — ciò che si rivela dal fatto che la si può facilmente spolverizzare fra le dita, — allo scopo di eliminarne l'eccesso di carbonato di soda presente, si tratta con 50 cm³ di alcole assoluto e la si scalda a bagno maria, fino all'ebollizione ed agitando spesso per favorire la dissoluzione del sapone: dopo di che, si filtra, sur un filtro contenuto in un imbuto scaldato dal vapor d'acqua e si riprende la parte restata indisciolta con altro alcole assoluto (40 cm³), che si fa nuovamente bollire e che si riunisce poi al primo alcole, sempre passandolo per il filtro a caldo. Si ripete l'operazione ancora una terza volta, e se occorre una quarta, cioè in fino a che non si sia esaurita completamente la massa; ciò che però in generale si raggiunge col terzo trattamento.

Quando il *sale sodico* è già divenuto completamente secco (condizione questa invero essenziale per la esattezza del saggio), se ne pesano gr. 0,50 che s'introducono in un grosso tubo da saggi, in cui si aggiungono 20 cm³ di alcole assoluto, e poi s' immerge il tubo in una bevuta piena d'acqua fissandolo al collo di questa per mezzo di un sughero, e in modo che esso tubo non tocchi il fondo della bevuta stessa; s'immerge ora nell'alcole contenuto nel tubo stesso un termometro, fissandovelo per mezzo di un sughero, e in modo che il bulbo si trovi nel mezzo del tubo e alla metà dello strato liquido. Fatto questo si porta la bevuta sur una fiamma, si scalda dolcemente, nel mentre che, servendosi del termometro come agitatore, si fa sì che tutto il sapone venga a disciogliersi e se ne

ottenga una soluzione ben limpida [1]. Si toglie la fiamma, e si osservano quindi i fenomeni del raffreddamento spontaneo.

E si vede allora, che la colonna termometrica va graduatamente abbassando infino ad un certo punto, toccato il quale subito si rileva il formarsi di minuti cristallini, che dapprima sono a pena appariscenti, ma dopo poco si fanno sempre più visibili e copiosi; finchè invadono tutta la massa.

Al momento in cui si vede l'*inizio* di tale cristallizzazione, si deve notare la *temperatura*, che è appunto « la *temperatura critica caratteristica del saggio* ». Dopo che la cristallizzazione si è avviata, si vede che il mercurio del termometro rimane, per qualche tempo fisso, o se pur va ancora abbassandosi, lo fa però con molta più lentezza che non precedentemente.

E' opportuno di notare, oltre che il punto di cristallizzazione altresì la *forma* che assume cotesto precipitato cristallino: stante che mentre per *l'olio d'oliva* cotesto precipitato si presenta caseoso, fioccoso. e glutinoso, talmente che si fissa e aderisce forte alle pareti del tubo e al termometro; quello che si ottiene dall'*olio di colza* è invece nettamente cristallino, e appare come formato di minutissimi aghi che si muovono e galleggiano nella soluzione.

Ecco una serie di risultati che abbiamo ottenuti con questo metodo, esperimentando con varii olii singoli, e con diverse miscele di *olio di oliva* con *olio di colza*.

[1] La dissoluzione avviene invero assai lentamente quando il sale sia preso in grossi grumi, ma si arriva sempre ad averla completa; e la si accelera anche di molto, se si ha cura di polverizzare bene il detto sale, avanti di metterlo nel tubetto con l'alcole.

	Numero di iodio degli acidi solidi	Punto di fusione degli acidi solidi	Temp. critica di solub: del sale sodico degli acidi gras. liq.
Olio di oliva	7.4	58°-59°	24°-20°
» di colza	62	41°-42°	50°-45°
Olio di oliva % 50 » di colza % 50	32	47°-48°	40°-35
Olio di oliva % 70 » di colza % 30	28	48°-49°	35°-30°
Olio di oliva % 80 » di colza % 20	22.1	50°-51°	35° 30
Olio di oliva % 90 » di colza % 10	12.8	54°-55°	34°-30
Olio di sesamo	9.2	55°-56°	20°-18°
Olio di arachide	13	57° 58°	22°-18
Olio di cotone	19	57°-58°	16°-14.

*
* *

Ci piace di esporre qui « *un saggio preliminare* », ben utile per riconoscere la purezza di uu *olio di olivo*; e precisamente quello che ci reca la « *solubilità critica degli acidi grassi dell'olio stesso* »: il qual saggio noi abbiamo provato porgere dei valori molto più netti e differenziali, che non sia dato di avere dalla determinazione di tale costante sugli olii tali e quali, giusta cioè il processo di Crismer.

Eseguimmo il nostro saggio così: Si separavano gli acidi grassi totali dai varii olii con i soliti metodi; si mescolavano quindi 5 cm³ di tali acidi con 10 cm³ di alcole a 70°, entro un tubo da saggio; s'immergeva nel tubo stesso un termometro, ed un agitatore formato da una spirale di filo di platino: si introduceva di poi il tubo entro un pallone a collo largo e pieno di acqua, fissandovelo mediante un sughero: in appresso si scaldava il tutto e agitando continuamente fino ad ottenere la dissoluzione completa e la formazione quindi di un solo liquido e affatto omogeneo. Dopo di che si lasciava raffreddare il tutto lentamente, sempre però avendo cura di muovere a quando a quando l'agitatore. Ad un certo momento ecco che la soluzione, da limpida che prima era, si fa opalescente, e

quasi all'istante avviene che la totalità degli acidi grassi si separa nettamente. A questo momento si legge il termometro; essendo che il grado che segna ci esprime appunto « la *temperatura critica di solubilità degli acidi dell'olio in esame.*

Ecco ora i risultati di una serie di saggi da noi attuati su varie specie di olii singoli e di miscele, sempre adoperando 5 cm³ di acidi grassi e 70 cm³ di alcole a 70°.

Acidi grassi di	Temperatura critica di solubilità in alcole
Olio di oliva (di P. Maurizio)	16°
» » » (estero)	18°
» » » (estero)	20°
» » » (assai vecchio)	36°
Olio d'arachide	59°
» di colza	insolubile anche a 80°
» di sesamo	53°
» di cotone	67°
Miscela di p. 90 olio d'oliva con p. 10 d'olio d'arachide	45°

Di un metodo colorimetrico per la determinazione dell'anidride fosforica.

Nota di NAPOLEONE PASSERINI.

(Giunta il 5 luglio 1910).

Come tutti i metodi colorimetrici, quello che propongo conviene particolarmente per materiali che non contengono che piccolissime quantità di anidride fosforica, quali i terreni coltivabili e molte rocce. In questo caso i metodi colorimetrici danno spesso resultati più esatti dei metodi ponderali.

Già il Pagnoul [1] propose di valersi del coloramento bruno che dà il ferrocianuro potassico in una soluzione di un molibdato o di fosfomolibdato. Questo metodo però presenta un inconveniente assai grave: quello della poca stabilità della reazione colorata, la

[1] Pagnoul, Méthode pour l'analyse de la terre arable. Paris, 1903, pag. 44.

quale cambia rapidamente di tono. Se non si opera con grande rapidità, si può andare incontro ad errori assai gravi.

Il metodo che io propongo è basato sul coloramento che l'acido molibdico dà coll'acido gallico ([1]). Il colore è giallo, arancione o rosso a seconda della quantità di acido molibdico e presenta il vantaggio di una straordinaria stabilità. È preferibile fare i confronti su liquidi gialli o tutt'al più lievemente arancioni, perchè con liquidi intensamente colorati è più difficile cogliere il momento preciso della uguaglianza di tinta nei tubi colorimetrici.

Occorre quindi trasformare l'acido fosforico in fosfomolibdato ammonico procedendo nel modo seguente:

Se la sostanza da analizzare è priva o povera di materia organica, si tratta direttamente con acido nitrico; ma quando ne fosse alquanto ricca, caso non raro per i terreni coltivabili, converrà prima calcinarla al rosso scuro.

Grammi 10 di roccia porfirizzata, o di terra fina seccata all'aria, si pongono in matraccino di circa 200 cc., si umettano con acqua e si trattano con 30 cc. di acido nitrico concentrato. Per terre molto ricche in calcare potrà convenire portare la quantità dell'acido a 40 cc.

Si fa bollire per un'ora a bagno di sabbia; indi si lascia riposare per alcuni momenti e si travasa il liquido torbido in un matraccino tarato a 250 cc. Si lava il residuo con acqua bollente, aggiungendola per piccole porzioni e si decanta finchè il liquido nel recipiente tarato ha quasi raggiunto il volume di 250 cc. Questa operazione ha per scopo di separare la sabbia non attaccata dall'acido e di menomare l'errore di volume:

Si immerge il matraccino in acqua fredda, si attende che la temperatura del liquido sia scesa a 15°, si completa il volume di 250 cc. con acqua, si agita e si filtra su filtro asciutto.

Si evaporano a secco, preferibilmente a b. m., 50 cc. del liquido filtrato; si riscalda il residuo per un'ora, sempre a b. m., si riprende con acido nitrico e con acqua bollente, si lascia fred-

([1]) L'acido tannico dà pure reazione colorata coll'acido molibdico, ma non è consigliabile, perchè la sua soluzione acquosa, anche coi prodotti più puri del commercio, é sempre alquanto giallastra; mentre quella di acido gallico, almeno sotto piccolo volume, quale si adopera nella determinazione (2 cc.), è incolora.

dare e si porta a 50 cc. Di questi si filtrano 25 cc. su filtro asciutto, si pongono in un matraccino insieme con 2 cc. di soluzione di nitrato ammonico a 75 % e con 25 cc. di reattivo molibdico, e si lasciano in riposo per 24 ore a temperatura ordinaria.

Si raccoglie il precipitato di fosfomolibdato ammonico su di un piccolo filtro, si lava con acqua acidulata con 1 % di acido nitrico finchè il liquido filtrato non si colora più in giallo colla soluzione di acido gallico, si ridiscioglie il precipitato nella minore quantità possibile di ammoniaca a un quarto, si lava completamente e il liquido filtrato si diluisce con acqua a circa 100 cc. Si fa bollire fino a scomparsa dell'odore ammoniacale [1], si fa freddare, si porta il volume esattamente a 100 cc. e si adopera il liquido per la determinazione colorimetrica.

A tale uopo, in due tubi colorimetrici di diametro uguale si pongono 15 cc. di acqua e due cc. di soluzione satura a freddo di acido gallico [2].

In uno dei tubi si versano, con pipetta graduata, 1 1.5 o al massimo 2 cc. della soluzione tipo (soluz. A) e si agita. Nell'altro tubo, mediante una buretta graduata in $^1/_{10}$ o meglio $^1/_{20}$ di cc., si versa goccia a goccia la soluzione molibdica da analizzare, agitando continuamente, fino ad avere uguaglianza di tinte nei due tubi.

Se la roccia fosse assai ricca di anidride fosforica, converrà portare il liquido finale a 200, 250 o più cc., in maniera che la quantità che se ne deve versare nel tubo colorimetrico sia poco diversa da quella del liquido tipo messo nell'altro tubo.

Sapendo che ogni cc. della soluzione tipo contiene milligr. 0,01 di Ph^2O^5, con un semplice calcolo se ne valuta la quantità nella soluzione da analizzare.

[1] La eliminazione dell'eccesso di ammoniaca è necessaria perchè con questa sostanza l'acido gallico dà reazione colorata in verde. Non è però necessario *nè conveniente* spingere la ebullizione fino a scomparsa di ogni traccia di ammoniaca svelabile colle carte reattive: 1° perchè il coloramento con ammoniaca non si rende sensibile altro che quando questa è in quantità alquanto notevole: 2° perchè colla eliminazione di tutta l'ammoniaca libera e colla concentrazione del liquido può precipitarsi un poco di acido molibdico. Ciò non avviene se si ha cura di non prolungare troppo la ebollizione e di non fare evaporare oltre un terzo del liquido.

[2] La soluzione di acido gallico va preparata volta per volta. Nella stagione fredda può conservarsi inalterata anche per alcuni giorni, specie se fu preparata con acqua sterilizzata.

La soluzione tipo si prepara con un fosfato qualunque di titolo conosciuto. Io adopero d'ordinario il fosfato bicalcico. Quando questo fosse assolutamente puro (cosa difficile a verificarsi) se ne peseranno gr. 1,9153 e si scioglieranno in tanta acqua acidulata con 1 $^0/_0$ di acido nitrico da formare un litro. Se il fosfato non è puro e non se ne conosce il titolo, se ne sciolgono gr. 5 in acqua a $^1/_{100}$ di acido nitrico, si porta a un litro e su 25 o 50 cc. si determina ponderalmente Ph^2O^5.

Una porzione della rimanente soluzione si diluisce convenientemente, in maniera da avere un liquido contenente gr. 1,9153 di fosfato bicalcico (equivalenti a gr. 1 di Ph^2O^5) per litro.

Con una pipetta graduata si misurano esattamente 10 cc. di questa soluzione, contenenti gr. 0,01 di Ph^2O^5, si trattano con 2 cc. di nitrato ammonico a 75 $^0/_0$ e con 25 cc. di nitromolibdato. Si lascia in riposo per 24 ore a temperatura ordinaria e poscia si filtra. si lava il precipitato con acido nitrico a $^1/_{100}$ sino che il filtrato non si colora più coll'acido gallico. si ridiscioglie nella minore quantità possibile di NH^3, si filtra, si lava, si riuniscono i liquidi e si porta a 1000 cc. Questa soluzione leggermente ammoniacale si conserva inalterata per lunghissimo tempo, specie allo scuro

Quando si voglia procedere ad una analisi, si prende un determinato volume di questa soluzione, si bolle con precauzione per scacciare la massima parte di NH^3, si lascia freddare e si riporta al volume primitivo (soluzione A), di cui un cc. contiene milligr. 0,01 di Ph^2O^5.

I risultati che si ottengono con questo metodo sono eccellenti, purchè si adoperino delle pipette graduate e dei recipienti tarati di controllata esattezza. Ciò è dimostrato dalle seguenti analisi eseguite in serie.

	Ph^2O^5 %	
	Metodo colorimetrico	Metodo molibdico ponderale
Terra sabbiosa di Treggiaia	0,081	0,036
Sabbie gialle di Cortona	5,046	0,056
Sabbie gialle di Bettolle	0,108	0,099
Terra dei possessi Farinola (Scandicci) .	0,404	0,411
Terra di Colmata (Bettolle)	0,115	0,104
Terra del prod. Querciola (Scandicci) . .	0,120	0,134
Terra del Pomario dell'Istituto	0,162	0.165
Pirosfato di calcio (prod. commerciale) .	28,280	28,012

Come dicemmo, quando trattisi di materiali contenenti solo piccole quantità di Ph^2O^5, questo metodo colorimetrico è più esatto di quello ponderale, che, specie per le roccie e i terreni coltivabili, dà resultati assai superiori al vero (talora doppi e tripli), a meno che non si ricorra, come nelle analisi sopra riportate, alla doppia precipitazione del fosfato ammonico magnesiaco.

Lab. Ist. Agr. Scandicci (Firenze) - Maggio 1910.

Reazioni dell'etere diacetobutirrico colle idrazine.

Nota preliminare di G. KORSCHUN e C. ROLL.

(*Giunta il 20 luglio 1910*).

Bülow (¹) ha trovato, che dalla reazione dell'etere diacetosuccinico colla idrazina, secondo le condizioni dell'esperienza, si ottiene un derivato o della diidropiridazina o dell'aminopirrolo. Simile risultato fu ottenuto da Korschun (²), che ha studiato la reazione dell'etere diacetopropionico colla idrazina. Era dunque da supporre

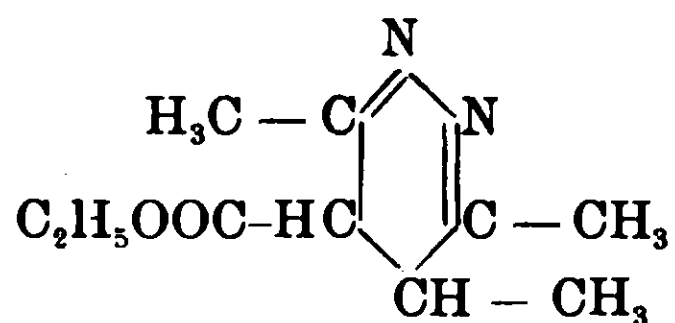
(¹) Ber., *34*, 4311 (1902).
(²) Ber., *37*, 2183 (1904).

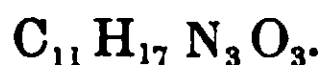
che tutti gli α, β - diacilderivati degli eteri potessero servire come materiale di partenza per la sintesi dei derivati 1-aminopirrolici.

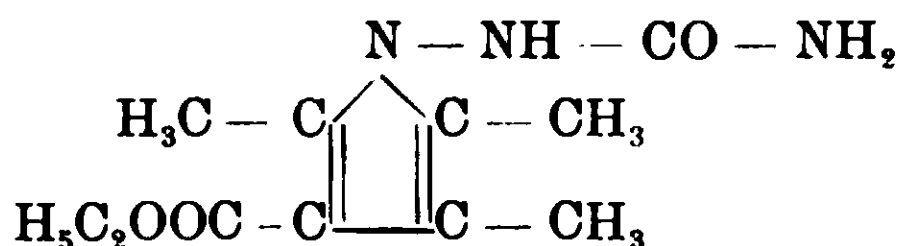
Ma più tardi Paal e Bülow, studiando le reazioni della idrazina con gli eteri fenacil-benzoil-acetico [1] e fenacil-acetacetico [2] trovarono, che in questi casi si formano solo i derivati della diidropiridazina. Ora, studiando la reazione della idrazina coll'etere α,β-diacetobutirrico :

$$CH_3 . CH\,(CO.CH_3) . CH\,(CO.\,CH_3) . COOC_2H_5 ,$$

da noi preparato, abbiamo pure ottenuto un solo prodotto, quantunque abbiamo tentato di produrre la sintesi in varie condizioni. La natura di questo prodotto non è ancora stabilita. Tuttavia è da credere esso sia l'etere dell'acido 3,4,6-trimetil-4,5-diidropiridazin-5-carbonico :

N
$H_3C - C$ N
$C_2H_5OOC-HC$ $C - CH_3$
$CH - CH_3$

Con molta facilità avviene anche la reazione fra l'etere diacetobutirrico e la semicarbazide. In questo caso abbiamo ottenuto un composto, la cui composizione corrisponde alla formula :

$$C_{11}H_{17}N_3O_3 .$$

Questo composto rassomiglia all'etere 1-ureido-2.5-dimetilpirrol-3,4-dicarbonico, ottenuto da Bülow [3], per la capacità di sciogliersi nelle soluzioni acquose degli alcali. D'altra parte rassomiglia agli eteri 2,3,5-trialchil-4-carbonici, perchè non è saponificabile con potassa alcoolica nelle condizioni ordinarie [4]. Così siamo d'avviso che il composto da noi ottenuto sia l'etere 1-ureido-2,3,5-trimetilpirrol-4-carbonico

$N - NH - CO - NH_2$
$H_3C - C$ $C - CH_3$
$H_5C_2OOC - C$ $C - CH_3$

[1] Paal e Kühn, Ber., *40*, 4598 (1907).
[2] Bulow e Filchner, Ber., *41*, 1886 (1908).
[3] Ber., *38*, 2366 (1905).
[4] Korschun, Ber., *38* 1129 (1905) ; Bull. soc. chim. [4], *3*, 595 (1908).

Fu infine tentato di far reagire l'etere diacetobutirico colla benzoil-fenil-idrazina simmetrica a caldo n soluzione acetica, ma con esito negativo.

PARTE SPERIMENTALE.

Abbiamo preparato l'etere diacetobutirrico facendo reagire il derivato sodico dell'etere acetacetico col metil-α-cloretilchetone, preparato secondo le indicazioni di Korschun [1]. In un pallone, munito di refrigerante a ricadere, abbiamo introdotto 230 grammi di alcool assoluto e 23 grammi di sodio metallico. Dopo che il sodio si fu disciolto e il contenuto del pallone si fu raffreddato, introducemmo poco a poco il clorochetone in quantità alquanto superiore alla teoretica (circa 110 grammi). Poi abbiamo fatto bollire, a bagno maria, agitando di tempo in tempo per evitare le violenti scosse. Infine abbiamo distillato l'alcool, lavato parecchie volte il residuo con acqua, seccato e frazionato nel vuoto. L'etere diacetobutirrico bolle vicino a 150° a 28 mm. di pressione. È un liquido oleoso di color gialliccio, di odore particolare.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. 0,3262 gr. di sostanza diedero: 0,7266 gr. CO_2; 0,2290 gr. H_2O.

II. 0.3987 gr. di sostanza diedero: 0,8872 gr. CO_2; 0,2799 gr. H_2O.

Calcolato	Trovato	
$C_{10}H_{16}O_4$	I	II
C 60,72	60,75	60,69
H 7,84	7,80	7,80

Per studiare la reazione colla idrazina adoperammo il dichetone non perfettamente puro, agitando 25 grammi di esso con un eccesso di idrazina in soluzione acquosa, leggermente acida per acido acetico. Dopo alcuni minuti cominciarono a separarsi dei cristalli e dopo poco tutta la massa oleosa dell'etere diacetobutirrico divenne cristallina. Il prodotto messo su piatti di argilla e cristallizzato due volte dalla ligroina fuse a 112,5-113,5°. Il rendimento fu 7,5 grammi, cioè 30.6 % della quantità teoretica.

All'analisi si ebbe il seguente risultato:

0,2794 gr. di sostanza diedero: 0,0186 gr. CO_2 e 0,2036 gr. H_2O.

[1] Confronta Ber., 38, 1127, 1128 (1905).

Calc. per $C_{10}H_{16}N_2O_2$: C 61,17; H 8,24; Trov.: C 60,38; H 8,10

La sostanza si altera facilmente all'aria, così ohe risultati un po' più soddisfacenti si ottengono solo distillando la sostanza nel vuoto e analizzandola subito. Essa bolle a 200° circa a 18 mm. di pressione:

All'analisi si ebbe il seguente risultato:

0,3483 gr. di sostanza diedero: 0,7733 gr. CO_2 e 0,2574 gr. H_2O.

Calc. per $C_{10}H_{16}N_2O_2$: C 61,17; H 8,24; trov.: C 60.55; H 8,21

Dalla determinazione crioscopica del peso molecolare si ebbe il seguente risultato:

0,1012 gr. di sostanza e 19.5950 gr. di benzolo: depressione — 0.135°

Calcolato: 196.18; Trovato: 191.29.

Una prova fatta per ottenere un rendimento migliore, facendo bollire una soluzione alcoolica. leggermente acida, dell'etere diacetobutirrico con acetato di idrazina. non diede il risultato desiderato. La sostanza in questo caso ottenuta e purificata fonde a 112°.5-113,5°. Dalla determinazione crioscopica del peso molecolare si ebbe il seguente risultato:

0.2380 gr. di sostanza e 17.50 gr. di benzolo: depressione -0,3375°.

Calcolato: 196,18; Trovato: 201,49.

Infine, un'altra prova fatta in soluzione alcoolica senza acido acetico diede risultato negativo perchè si ottenne una massa resinosa

Se si agitano 22,5 grammi del dichetone con eccesso di semicarbazide in soluzione acquosa acida per acido acetico (14 grammi di cloridrato di semicarbazide e circa 12 grammi di acetato sodico), la miscela si riscalda e tosto tutta la massa oleosa dell'etere diacetobutirrico diviene cristallina. Il derivato ureido pirrolico si ottiene anche riscaldando una soluzione acetica dell'etere diacetobutirrico e di semicarbazide e poi aggiungendo dell'acqua. Diamo qui il risultato di una delle analisi della sostanza cristallizzata dall'alcool diluito e seccata a 100°:

0,1834 gr. di sostanza diedero 29,2 ccm. di azoto a 760 mm. e 27°.

Calcolato per $C_{11}H_{17}N_3O_3$: N 18,01; trovato 17,58.

Il composto non fonde a 210° e resta inalterato dopo prolungata ebollizione con potassa alcoolica al 10 %.

Il lavoro fu cominciato nel laboratorio di chimica tecnica della Università di Charkow e continuato nel laboratorio di chimica ge-

nerale della Università di Palermo. I più cordiali ringraziamenti siano espressi al Direttore dell'Istituto Professor Errera per la cortese ospitalità.

Palermo, Istituto chimico della R. Università - Luglio 1910.

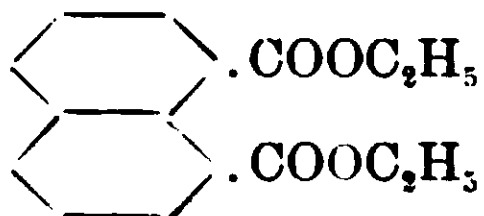
Sul perinaftindandione.

Nota di G. ERRERA.

(Giunta il 25 luglio 1910)

Le presenti ricerche furono istituite al doppio scopo di giungere, partendo dall'acido naftalico ad un composto corrispondente al dichetoindrindene (indandione), e di constatare se l'etere acetacetico ed il malonico reagissero sulla anidride naftalica in modo analogo a quello osservato da Gabriel ([1]) per la anidride ftalica.

Naftalato di etile

$$C_{10}H_6(.COOC_2H_5)(.COOC_2H_5)$$

La reazione che condusse il Wislicenus alla scoperta del dichetoidrindene procede in questo caso in modo del tutto diverso. Se infatti si riscalda con sodio un miscuglio di naftalato di metile (preparato con ottimo rendimento sbattendo con solfato di metile una soluzione potassica di acido naftalico) con etere acetico in eccesso, il sodio si discioglie lentamente dando etere sodioacetacetico, mentre il naftalato di metile si muta quasi integralmente nell'etere etilico. La stessa trasformazione avviene pure se si fa bollire il naftalato di metile con alcool assoluto in presenza di una piccola quantità di etilato di sodio, e con questo si aggiunge un nuovo esempio alla reazione generale studiata recentemente da Pfanni ([2]).

Il naftalato di etile, che non mi risulta descritto, si presenta sotto forma di grossi cristalli trasparenti incolori che fondono 54,5°.

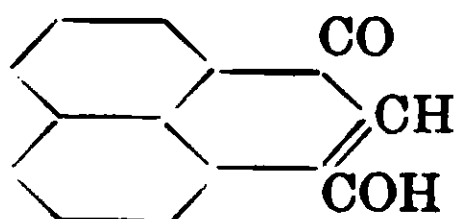
([1]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft, *17*, 1389 (1884).
([2]) Monatshefte f. Chemie XXXI, 301 (1910).

Da gr. 0,2451 di sostanza si ebbero gr. 0,1311 d'acqua e gr. 0,6343 di anidride carbonica. E in cento parti.

Calcolato per $C_{16}H_{16}O_4$: C 70,59; H 5,88; O 23,53.

Trovato: C 70,58; H 5,94; O 23.48.

Perinaftindandione

CO
CH
COH

Il riscaldamento dell'anidride ftalica con acetato di sodio ed etere acetacetico diede a Gabriel (loco citato) l'etere ftalaconcarbonico derivato di un dibenzoilentoluene [1]; con acetato sodico ed etere malonico un miscuglio di composti non definiti. La anidride naftalica sottoposta allo stesso trattamento non reagì affatto.

Una reazione avviene invece se all'acetato di sodio si sostituisce un condensante più energico, quale il cloruro di zinco, e sono indotto a pubblicare benchè incompleti i primi risultati ottenuti coll'etere malonico da una recente memoria di Freund [2] che per tutt'altra via ha ottenuto composti appartenenti probabilmente al gruppo medesimo.

In un'ampia bevuta della capacità di circa un litro si introducono 50 grammi di anidride naftalica, 100 di etere malonico, 50 di cloruro di zinco fuso e si riscalda a bagno d'olio ad una temperatura compresa tra i 170° e i 175°. Il miscuglio si colora in giallo, e incomincia tosto una reazione abbastanza energica accompagnata da un gran rigonfiamento del miscuglio e dalla formazione di gaz e di liquidi volatili, dall'odore di etere acetico, che sfuggono dal tubo di sviluppo del quale la bevuta è munita.

Si sospende il riscaldamento dopo circa tre ore, quando cioè la emissione di gaz è quasi completamente cessata, e la massa diventata vischiosa si è di nuovo ristretta; por raffreddamento essa solidifica assumendo struttura cristallina; la si tritura, si lava con acqua per eliminare il cloruro di zinco, e si discioglie in potassa diluita od in ammoniaca. Si filtra per allontanare una sostanza nera rimasta sospesa in piccola quantità, e il liquido giallo bruno

(1) Errera, Gazzetta chimica, *37*, II, 624 (1907); *38*, II, 588 (1908).
(2) Annalen, *373*, 299 (1910).

si ripreoipita con acido cloridrico; si ottiene così una sostanza gialla, il cui peso è circa uguale a quello della anidride adoperata ed è costituita dal prodotto della reazione, più una piccola quantità di acido naftalico inalterato. Dalle acque madri colorate in giallo chiaro si deposita per lungo riposo una sostanza cristallizzata in aghetti sottilissimi che ha tutti i caratteri dell'acido naftalico.

Per la purificazione del prodotto greggio ho trovato conveniente una parziale eterificazione operata facendolo bollire a ricadere per sei ore con 300 grammi d'alcool ordinario e 30 di acido solforico; dal liquido limpido si distillano via 200 grammi circa del solvente e il residuo si versa in acqua. Il precipitato granuloso si lava e si tratta quindi a freddo con una soluzione di carbonato di sodio, che lo discioglie solo in parte. La soluzione per allungamento con acqua si intorbida per la separazione di una sostanza oleosa bruna, che a lungo andare diventa semisolida, e di una polvere giallo bruna, che furono ambedue riconosciute come sostanzialmente uguali alla porzione rimasta indisciolta nel carbonato. Nel liquido ormai limpido l'acido cloridrico determina un precipitato giallo del peso di circa 28 grammi, mentre la porzione eterificata pesa in tutto circa 20 grammi.

Il prodotto riottenuto della soluzione alcalina è ora molto più puro del primitivo, e viene sottoposto a cristallizzazione, prima dall'alcool, poi dall'acido acetico. La sostanza poco solubile a freddo, molto di più a caldo si discioglie difficilmente, e non si separa completamente che dopo lungo riposo: a seconda delle condizioni nelle qnali la cristallizzazione avviene assume aspetti molto diversi che in sulle primev ennero erroneamente attribuiti alla presenza di un miscuglio. Si ottiene talvolta una polvere gialla cristallina, talvolta degli aghi e delle laminette splendenti color giallo d'oro, talora cristalli relativamente grossi, trasparenti, rosso bruni, o croste cristalline di color ranciato scuro; il colore tende tanto di più al giallo quanto maggiore è lo stato di divisione. La analisi diede i seguenti risultati che conducono alla formula $C_{13}H_8O_2$.

Da gr. 0,1375 di sostanza si ebbero gr. 0,0589 d'acqua e grammi 0,3992 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2736 di sostanza si ebbero gr. 0,1038 d'acqua e grammi 0,7970 di anidride carbonica.

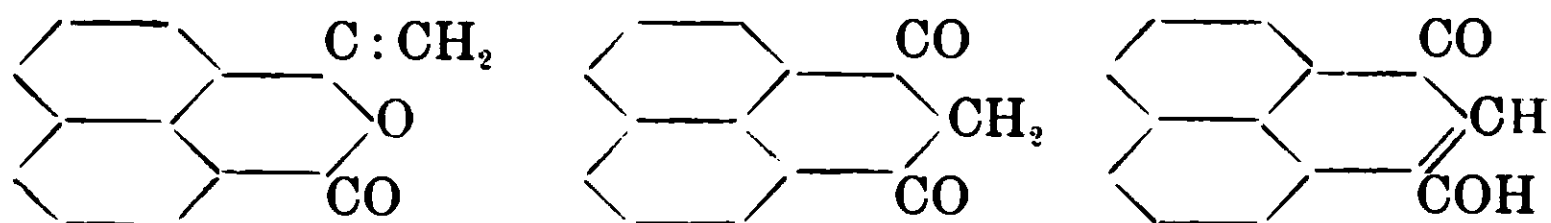
E in cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{13}H_8O_2$
C	79,17	79.44	79,59
H	4.76	4.21	4.08
O	16,07	16.35	16,33

La sostanza è pochissimo solubile nell'acqua, nella benzin nello xilene, nell'etere di petrolio, di più nell'alcool, meglio ancora nell'acido acetico. La solubilità nell'acqua, nell'alcool e nell'acido acetico viene di molto aumentata dalla presenza di una grande quantità di acidi minerali, specialmente di acido solforico; da quo ste soluzioni la sostanza si separa per raffreddamento inalterata Si discioglie con molta facilità nelle basi anche deboli, e nei car bonati alcalini con effervescenza, e le soluzioni giallo brune, se concentrate, gialle, se diluite, non hanno un colore sensibilmente più intenso di quelle ugualmente concentrate fatte nell'acqua pura; il colore impallidisce però per aggiunta di un acido. I sali alcalini sono molto solubili, tanto nell'acqua che nell'alcool diluito e le soluzioni svaporate a secco li abbandonano sotto forma di squame cristalline brillanti, giallo d'oro: sono poco solubili in presenza di un grande eccesso di base e si separano allora per raffreddamento sotto forma di aghetti. Non li ho analizzati, ma contengono sicuramente un atomo del metallo, poichè a portare la sostanza in so luzione è necessario e sufficiente un equivalente di base.

La eterificazione avviene facilmente, tanto col metodo di Fischer, quanto in soluzione potassica a freddo mediante il solfato di metile. La sostanza non ha un punto di fusione ben determinato, poichè si imbrunisce con manifesti segni di decomposizione verso i 250°, per poi verso i 265° fondere completamente in un liquido bruno, con forte sviluppo di bollicine gazzose.

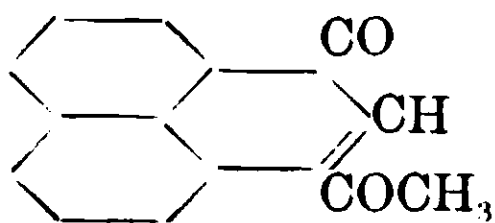
Per quanto riguarda la struttura, data la composizione e il modo di origine, sono possibili a priori le tre formule seguenti:

C : CH_2 — O — CO   CO — CH_2 — CO   CO — CH = COH

La prima, che farebbe del composto una metilennaftalide, è da escludersi, data la proprietà di disciogliersi con gran facilità e a freddo nelle basi e nei carbonati alcalini, e di riprecipitare

inalterato per acidificazione. La metilenftalide si scioglie nelle basi. ma con maggiore difficoltà. con assorbimento d' una molecola di acqua e rottura dell'anello. tanto è vero che dalla soluzione si ottiene per acidificazione non il composto primitivo, ma l' acido ortoacetilbenzoico [1]. È da escludersi pure per la facilità con cui si ottengono gii eteri, e per la loro composizione.

Rimangono le altre due formule, che stanno in relazione di tautomeria. I sali e gli eteri, dati anche il modo di formazione e la saponificabilità di questi ultimi, derivano indubbiamente dalla formula ossidrilica. In quanto alla sostanza madre, benchè non abbia istituite ancora esperienze dirette a risolvere il problema, esperienze rese più difficili dalla pochissima solubilità di essa in solventi non dissocianti. e che del resto non sempre conducono a risultati sicuri, pure ritengo che abbia anch'essa la forma ossidrilica, principalmente perchè, tanto allo stato solido. che in soluzione ha colore poco diverso da quello dei sali e degli eteri. Si noti a questo proposito che il dichetoidrindene (indandione) che molto probabilmente ha la forma chetonica, benchè dia anch'esso sali colorati in giallo bruno, pure è una sostanza incolora. Nello stesso modo i sali deil'anidrobisdichetoidrindene incoloro presenseutano una tinta violetta intensa.

Etere metilico

CO
CH
$COCH_3$

Lo si può preparare. benchè la reazione proceda lentamente sbattendo il naftindandione in soluzione potassica con solfato di metile. La sua formazione si può impiegare, come quella dell'etere etilico, alla purificazione del prodotto greggio della condensazione primitiva, e allora lo si deve separare con una serie di cristallizzazioni frazionate dal benzolo e dall'alcool metilico da una sostanza più solubile, che fu riconosciuta essere l'etere dell'acido naftalico.

Durante questo processo di purificazione si va separando poco a poco una sostanza assai meno solubile. che fu riscontrata pure

[1] Gabriel. Berichte d. d. chem. Gesellschaft *17*, 2524 (1884).

nella preparazione dell'etere etilico, e che è forse un prodotto di condensazione ulteriore del naftindandione. Essa tende a rimanere disciolta nelle soluzioni concentrate degli eteri del naftindandione, ma è per sè stessa pochissimo solubile nei solventi ordinari, e si può ottenere in cristalli rosso bruni da una grande quantità di xilene; è insolubile nelle basi, fonde verso i 315° imbrunendosi prima e mi riserbo di studiarla quando ne abbia a mia disposizione una quantità maggiore.

L'etere metilico si presenta in cristalli duri, tavoiari, di color giallo bruno che fondono a 144°, è insolubile nell'acqua e nelle basi, si discioglie bene a caldo, ma poco a freddo nell'alcool metilico e nella benzina, pochissimo nell'etere di petrolio. Viene saponificato facilmente per ebollizione con potassa alcoolica e ridà il naftindandione.

Da gr. 0,1673 di sostanza si ebbero gr. 0,0724 d'acqua e gr. 0,4877 di anidride carbonica. E in cento parti

Calcolato per $C_{14}H_{10}O_2$: C 80,00; H 4,76; O 15.24.

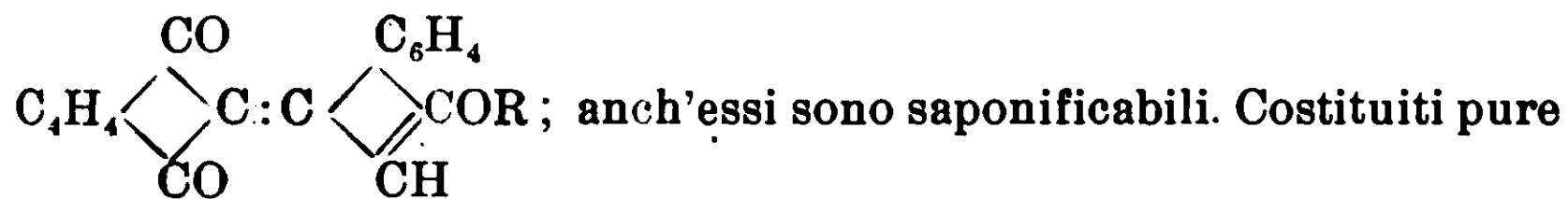
Trovato: C 79,50; H 4,81; O 15,69.

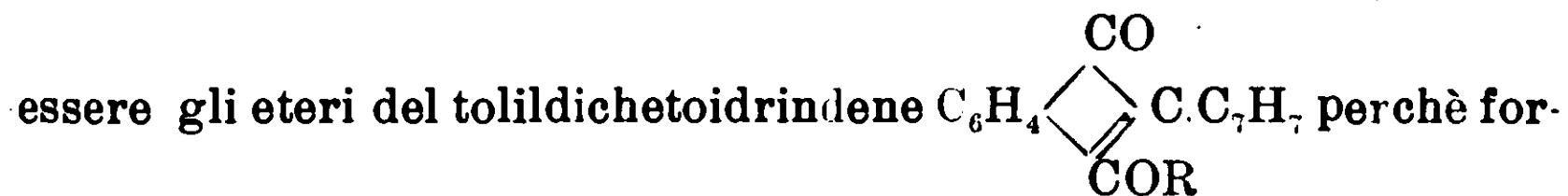
La composizione di un etere monometilico differendo di poco da quella di un etere bimetilico, si eseguì una determinazione di ossimetile col risultato seguente:

Da gr. 0,1862 di sostanza si ottennero gr. 0,2020 di ioduro di argento. E in cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_7O.OCH_3$: OCH_3 14.76; trovato: OCH_3 14.31.

Eteri all'ossigeno costituiti analogamente e fortemente colorati, benchè derivino da una sostanza incolora, sono quelli ottenuti da Hoyer ([1]) partendo dall'anidrobisdichetoidrindene, della formula

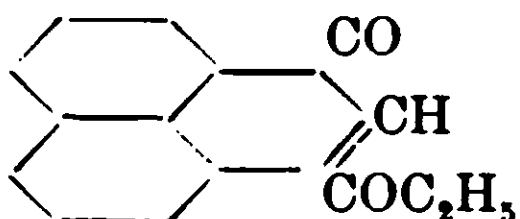
$$C_4H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C:C\langle{}^{C_6H_4}_{CH}\rangle COR$$

; anch'essi sono saponificabili. Costituiti pure nello stesso modo, come fa osservare il Freund (loco citato) devono essere gli eteri del tolildichetoidrindene

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{COR}\rangle C.C_7H_7$$

perchè fortemente colorati ([2]).

([1]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft, *34*, 3269 (1901).

([2]) Goldberg, Berichte d. d. chem. Gesellschaft, *33*, 3822 (1900).

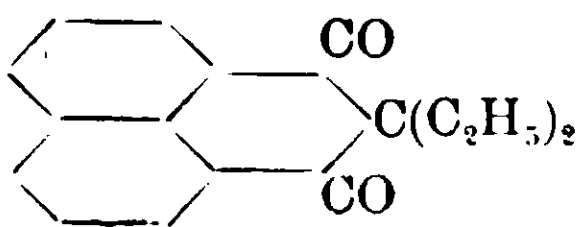
Etere etilico

$$
\begin{array}{l}
\text{CO} \\
\rangle\text{CH} \\
\text{COC}_2\text{H}_5
\end{array}
$$

Fu preparato, come fu accennato dianzi, per eterificazione del naftindandione con alcool ed acido solforico; rassomiglia pei suoi caratteri all'etere metilico, cristallizza in croste cristalline dure di color giallo bruno, fonde a 147,5°.

Da gr. 0.2063 di sostanza si ebbero gr. 0,1019 d'acqua e gr. 0.6052 di anidride carbonica. E in cento parti:

Calcolato per $C_{15}H_{12}O_2$: C 80,36; H 5,36; O 14,28;
trovato: C 80.01: H 5,49; O 14,50.

Questo etere non ha nulla a che fare con una sostanza liquida ottenuta insieme ad altri isomeri per condensazione della naftalina coi cloruro di bietilmatonile e alla quale il Freund (loco citato) assegna la struttura

$$
\begin{array}{l}
\text{CO} \\
\rangle\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\
\text{CO}
\end{array}
$$

Questa sostanza infatti deriva dalla forma dichetonica del naftindandione. e avendo i due radicali alcoolici legati al carbonio. non è saponificabile.

Azione della fenilidrazina sul naftindandione.

Per mettere in evidenza la presenza di un gruppo chetonico ho tentata l'azione della fenilidrazina. Senza l'intervento di un solvente la reazione incomincia poco al disopra dei 100°, è accompagnata da sviluppo di bollicine gazzose, ma è troppo violenta, e risulta una gran quantità di sostanze nere incristallizzabili. Prodotti ben definiti si ottengono invece operando in soluzione acetica, ma si tratta sempre di una reazione delicata, i cui risultati dipendono moltissimo dalle condizioni, tanto che non sono ancora riuscito a fissarle con esattezza.

Disciogliendo 2 grammi di naftindandione in acido acetico bollente, distillando via il solvente sino ad incipiente cristallizza

zione. e aggiungendo nel liquido ancora caldo 4 grammi di fenilidrazina (circa 4 molecole) si vedono in generale formarsi delle foglioline giallo d'oro, la cui quantità va aumentando considerevolmente se si continua a far bollire a ricadere il liquido per alcuni minuti. Altre volte però, pure operando in condizioni apparentemente uguali, per ragioni non determinate non si separa nulla, e la preparazione si può considerare come completamente perduta. Si lascia in riposo per alcune ore, poi si raccoglie la nuova sostanza su filtro, la si spreme alla pompa, e la si lava con acido acetico sino a che questo passa quasi incolore. Essa si presenta sotto forma di squamette color giallo d'oro che fondono verso i 260-265° in un liquido bruno vischioso; è pochissimo solubile nei solventi ordinari, mentre si discioglie facilmente nelle basi e nei carbonati alcalini dando soluzioni di color violetto intenso, che però lasciate all'aria si intorbidano poco a poco, poichè si deposita una polvere verde azzurra, mentre il liquido soprastante rimane quasi incolore. La quantità di azoto contenuta è del 5 % circa. e si tratta evidentemente d'un derivato molto complicato della sostanza madre.

Se si concentrano le acque madri acetiche e si aggiunge acqua, precipitano delle resine nere, e talvolta dal liquido rimanente si separa in piccola quantità una nuova sostanza poco solubile nell'etere di petrolio, di più nella benzina che si purifica cristallizzandola da un miscuglio dei due solventi e che si presenta sotto forma di aghi appiattiti, color bruno chiaro fondenti a 128-129°. È un po' solubile nell'acqua, non di più nelle basi allungate. Contiene il 18,30 % di azoto, una quantità cioè molto superiore a quella richiesta anche dal biidrazone del naftindandione. E' probabilmente acetilfenilidrazina.

Finalmente in una unica preparazione fatta come precedentemente, ma adoperando pesi uguali di naftindandione e di fenilidrazina, invece della sostanza gialla si separò poco a poco un composto cristallino, che purificato per cristallizzazione prima dall'acido acetico poi da un miscuglio di benzina e di etere di petrolio assunse la forma di aghi bruni insolubili nell'acqua e nelle basi, che fondono a 219°. L'analisi diede il 9,3 % di azoto, una quantità cioè molto vicina a quella richiesta dal monoidrazone del naftindandione.

È mia intenzione di riprendere lo studio di tutti questi prodotti.

Istituto chimico della R. Università di Palermo, luglio 1910.

Influenza delle impurità sui limiti inferiori della cristallizzazione.

Nota di M. PADOA e L. MERVINI.

(*Giunta il 28 luglio 1910*).

Lo studio dei fenomeni di congelamento delle miscele binarie è notoriamente assai approfondito per ciò che riguarda l'influenza delle sostanze sciolte sui punti di congelamento; e così pure venne studiata tale influenza sui valori che assume la velocità di cristallizzazione [1]. Ma i corpi o almeno parte di essi, sono anche dotati di un limite inferiore di cristallizzazione, e noi abbiamo creduto non privo d'interesse lo studio delle variazioni che quel limite subisce quando alle sostanze pure si sostituiscono miscele binarie.

Quando si sopraraffredda il liquido di fusione di una sostanza pura in un tubo di vetro di piccolo diametro, e poi vi si aggiunge un germe cristallino della stessa sostanza, si osserva che la propagazione della cristallizzazione procede con una velocità diversa a seconda delle varie sostanze. Per una stessa sostanza la velocità di cristallizzazione (che indicheremo al solito con K. G., espressa in millimetri per minuto) cresce dapprima col sopraraffreddamento: in alcuni casi assume un valore massimo e comincia subito a diminuire; in altri casi la velocità massima si mantiene costante per un certo intervallo di temperature, quindi diminuisce. Quando la formazione spontanea di germi cristallini non impedisce le osservazioni, con sopraraffreddamenti sufficientemente grandi si può talvolta osservare che la K. G. si annulla di nuovo; al disotto del limite al quale ciò accade la sostanza è amorfa e vetrosa, nè può più cristallizzare. Si può dunque dire che esiste per queste sostanze un intervallo di temperature che si potrebbe chiamare *campo di cristallizzazione*, compreso fra il punto di fusione e quel limite

[1] Sulla velocità di cristallizzazione in genere vedi il libro di Tammann, *Kristallisiren und Schmelzen*. Sul comportamento delle miscele binarie, vedi: Bogojawlensky, Zeitschrift für physikalische Chemie XXVII, 585; Pickardt ibid, XLII, 17; Dreyer, ibid. XLVIII, 467; Padoa, Rendiconti Acc. Lincei, 1904, I, 329; Padoa e Galeati, ibid. II, 107. Sul comportamento di varie sostanze nella trasformazione dallo stato vetroso a quello cristallino vedi: Tammann, Zeitschrift für Elektrochemie, 1904, 542; Guertler, Zeitschrift für Anorganische Chemie, 40, 268.

inferiore, caratteristico per ogni sostanza, e nel quale soltanto può avvenire la cristallizzazione della sostanza stessa.

Essa può esistere cristallina al disotto del limite inferiore purchè abbia cristallizzato prima nel detto intervallo: al disopra del punto di fusione non si è osservato ancora, nè forse è possibile, che possa esistere allo stato solido.

Rappresentando sulle ascisse i sopraraffreddamenti e sulle ordinate le K. G., il comportamento descritto sarebbe rappresentato da una curva del tipo A B C (fig. 1) L'influenza dell' aggiunta di

A A' C' C C"

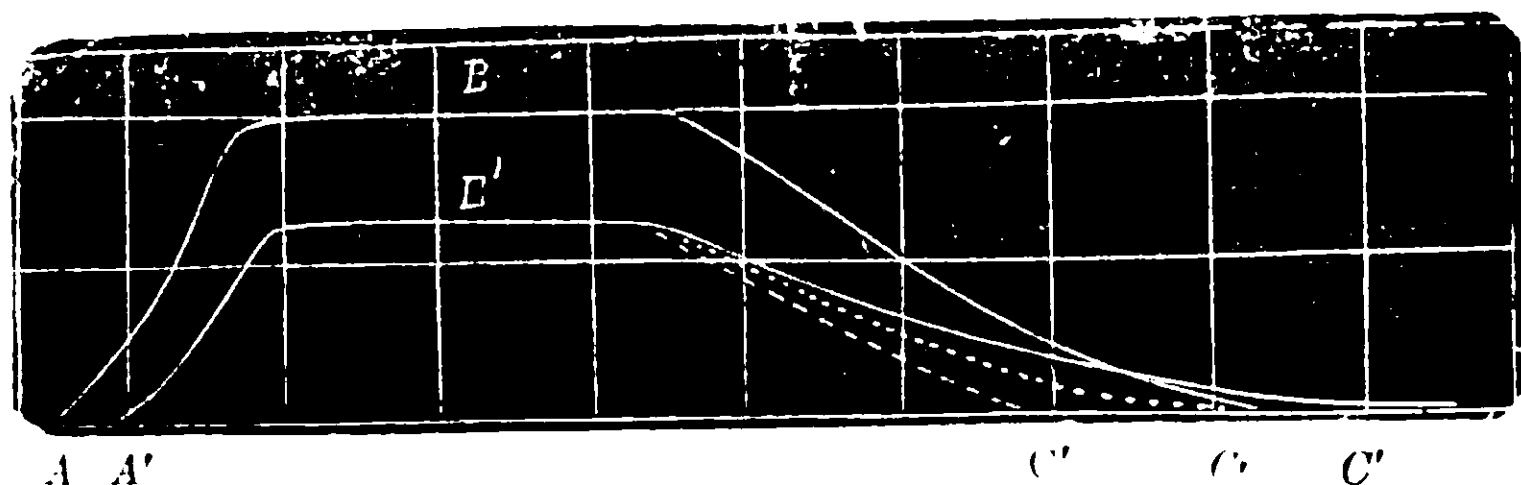



Fig. 1.

una seconda sostanza sul punto di congelamento è ben nota; coll'abbassarsi del punto di congelamento si abbassa anche la K. G. Rimaneva ora a vedersi come si spostava il punto C. I. Se tale punto si innalza si avrà una curva del tipo A'B'C': in tal caso si può prevedere che l'aggiunta di maggiori quantità d'impurità restringerebbe ancora il campo di cristallizzazione, finchè questo, in un caso ideale, potrebbe ridursi ad un punto e poi sparire; si avrebbe allora, in una data miscela, l' impossibilità della cristallizzazione, o ancora l'impossibilità della formazione di un crioidrato. II. Se il limite inferiore si abbassa si avrà una curva del tipo A'B'C": in questo caso l'aumento della concentrazione potrebbe condurre ad uno spostamento del campo di cristallizzazione verso temperature più basse. III. Finalmente, rimanendo il limite inferiore costante in C si restringerebbe come nel primo caso il campo, per l'abbassamento del punto di congelamento, colla possibilità dello stesso caso limite.

Vediamo ora quali risultati ha dato l'esperienza: dalle ricerche di Tammann e dei suoi allievi e da quelle eseguite in questo laboratorio si rileva che alcune sostanze si prestano al nostro scopo. Tali sono il *trifenilmetano, la diacetilcotoina, la salipirina.*

Assai spesso vennero fatte esperienze per esaminare tutto l'an-

damento delle curve della K. G.; ci limitiamo qui a dare i valori della K. G. soltanto pei casi specialmente interessanti, ed a riportare le temperature ottenute pei limiti inferiori.

Trifenilmetano.

Questo corpo è dimorfo monotropo; se si raffredda il suo liquido di fusione a 4 o 5 gradi sotto zero si osserva la formazione di germi cristallini labili, i quali si trasformano in breve nella forma stabile; questa non si propaga affatto nella massa amorfa a temperature inferiori a -7° (1); come pure non si formano nè si trasmettono i germi della forma labile al disotto di quel limite.

Nelle misure seguenti la velocità si intende annullata rispetto alla forma stabile; del resto risulta che quando lo era per l'una forma, lo era anche per l'altra.

Miscele con benzofenone (2):

Concentraz. $^0/_0$	1,22	6,08	9,65	10,03	13.90	20.00	28.28	34.83	39,14
Limite inferiore	-11°	-12°	-10°	-10°	-10°	-10°	-10°	-10°	-10°

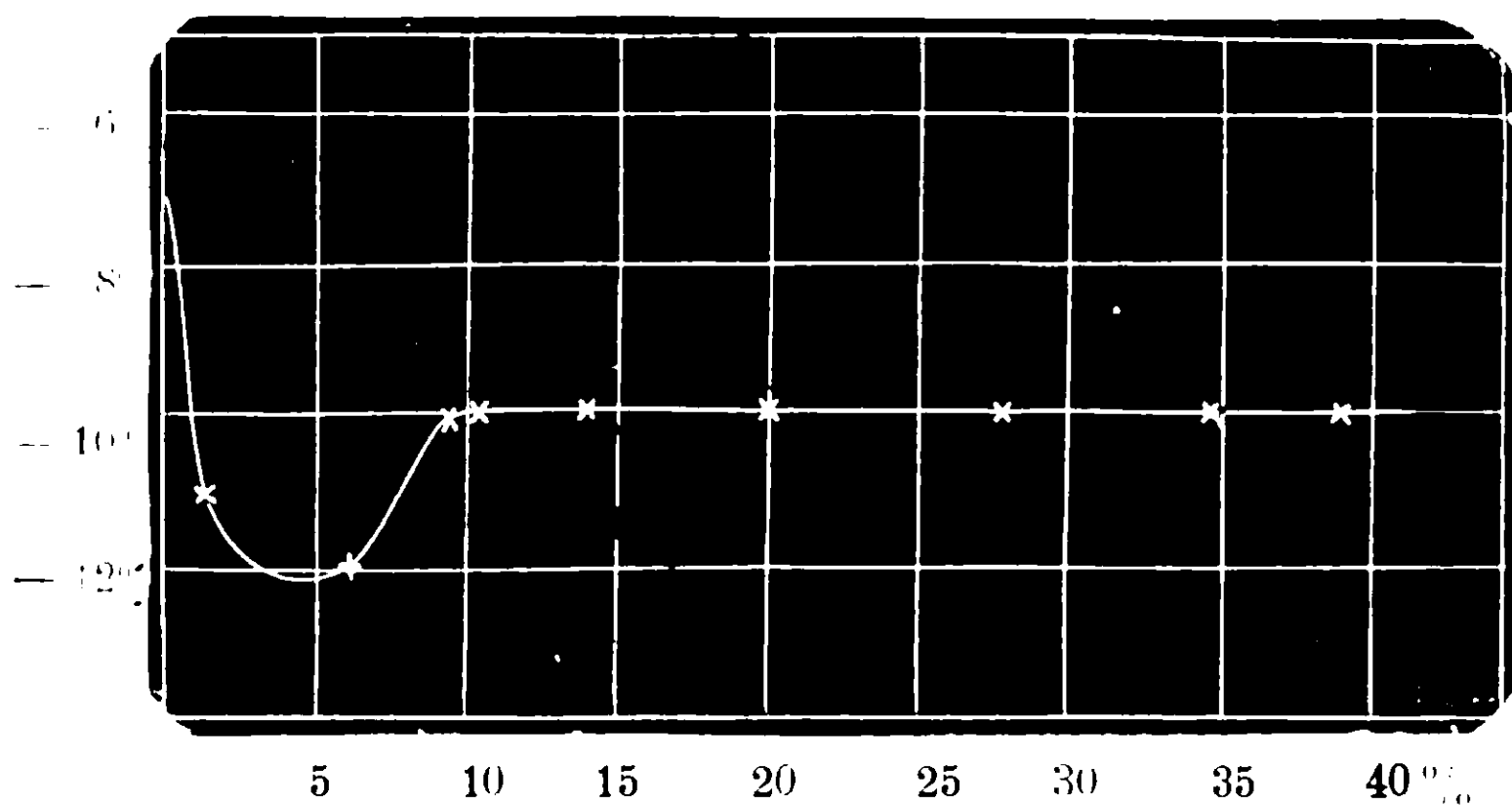



Fig. 2.

Non si potè aumentare ancora la quantità di benzofenone, perchè questo cominciava a cristallizzare. Il comportamento di queste miscele si avvicina, come si vede, al tipo III da noi previsto, anche per la forma delle curve della K. G., come si potrebbe dedurre dalle misure relative, che qui non riportiamo. Rappresentando sulle ascisse le concentrazioni e sulle ordinate i limiti inferiori osservati si avrebbe una curva come quella della fig. 2.

(1) Bruni e Padoa, Rend. Acc. Lincei, 1903, II, 122.
(2) Le concentrazioni sono calcolate su 100 parti di miscela.

Miscele con alcool amilico. — Non potemmo ottenere il limite inferiore per nessuna di queste miscele, benchè si raffreddassero a —25° e a —30°. Per ciò che riguarda le K. G. osservammo una anomalia che a quanto ci consta non fu ancora notata.

Con tutte le miscele sperimentate notammo che la K. G. aumenta fino a un certo limite col sopraraffreddamento poi diminuisce lievemente e finalmente ricresce per raggiungere un massimo. Riportiamo le misure per la concentrazione del 18,80 %, alla quale si riferisce anche il diagramma qui accanto (fig. 3).

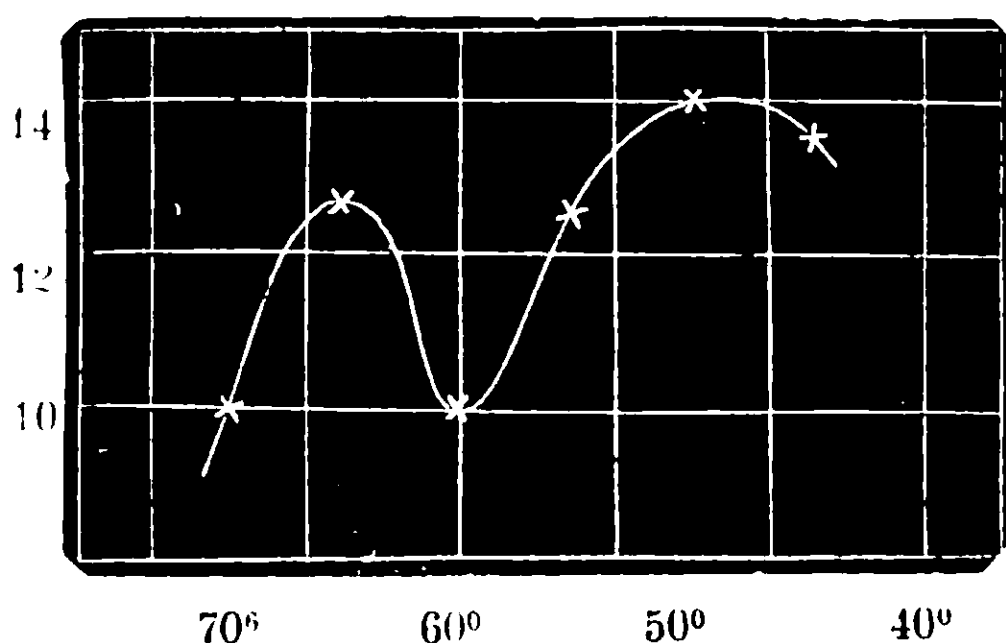



FIG. 3.

Temperatura	70	65	60	55	50	45	40
K. G.	10,02	12,84	10,02	12,56	14,05	13,63	—

Miscele con anilina. — Il comportamento di queste miscele è analogo a quello delle precedenti, per ciò che riguarda la K. G. Rispetto al limite inferiore dobbiamo osservare che fu trovato per due miscele; ad una concentrazione del 18,46 % ed oltre non fu potuto osservare neppure raffreddando a —50°.

Concentrazione %	7,58	12,45	18,46
Limite inferiore	—22°	—22°	—

Miscele con apiolo. — Come pel caso delle miscele con benzofenone, si ha dapprima un forte abbassamento del limite inferiore; questo poi risale fino a mantenersi costante per un intervallo esteso di concentrazioni.

Concentrazione %	5	23,69	37,67	46,50	61.16
Limite inferiore	—	—24°	—22°	—20°	—20°

Miscele con a-naftilamina :

Concentrazione %	6,18	13,59	21,77	35,70	49,97	60
Limite inferiore	—25°	—	—18°	—18°	—12°	—11°

Diacetilcotoina.

Fra le poche sostanze pure per le quali fu osservato il limite inferiore, è la cotoina ([1]); noi potevamo disporre di una certa quantità del diacetil-derivato di questa sostanza e abbiamo voluto vedere se per caso anche questo avesse pure le quantità da noi cercate per le nostre esperienze. Le seguenti misure dimostrano che difatti ciò avviene; la diacetilcotoina ha una velocità piccolissima che si annulla a temperatura relativamente elevata.

Il punto di fusione della sostanza pura è 92°

Temperatura	75°	70°	65°	60°	55°	45°	20°
K. G.	0,126	0.126	0.157	0,185	0,243	0,153	0,000

Miscele con benzofenone. — Per le concentrazioni sperimentate il limite inferiore si mantiene costante a 0°.

Concentrazione %	14,15	22,31	33.65	41.35
Limite inferiore	0°	0°	0°	0°

Miscele con bromonitrobenzolo. — In questo caso il limite inferiore si abbassa coll'aumentare della concentrazione:

Concentrazione %	5,22	12,06	32,32	49,79
Limite inferiore	14°	10°	0°	—3°

Miscele con apiolo. — Si ha qui un andamento analogo a quello verificato col benzofenone:

Concentrazione %	8,12	20.30	35.16	40.15
Limite inferiore	6°	5°	5°	5°

Miscele con alcool amilico. — Col 5,71 % di alcool amilico si ha il limite inferiore a —10°; al 20 % circa. l'alcool si separa raffreddando.

Salipirina.

La K. G. di questa sostanza fu misurata da Bogojawlensky (loco citato); il limite inferiore, secondo le nostre esperienze, è situato a —5°.

Miscele con benzofenone:

Concentrazione %	7,48	19,51	24,22	30,00
Limite inferoire	—7°	—7°	—7°	—7°

([1]) Bogojawlensky, Zeitschrift für physikalische Chemie, XXVII, 597.

Miscele con bromonitrobenzolo:

Concentrazione %	6.48	17,52	30,00
Limite inferiore	—10°	—10°	—10°

Il limite inferiore rimane costante per concentrazioni superiori, fino a circa il 50 %.

Da ciò che precede si possono trarre le seguenti conclusioni:

1. L'aggiunta di una sostanza a quella di cui si misura il limite inferiore di cristallizzazione, produce sempre un abbassamento di quel limite.

2. Il limite inferiore nella massima parte dei casi rimane costante per un largo campo di concentrazioni della stessa sostanza inquinante; in alcuni casi il limite inferiore viene progressivamente abbassato coll'aumentare della concentrazione.

3. Non si può per ora concludere che lo spostamento del limite inferiore dipenda dalla qualità della sostanza inquinante: tale sostanza può infatti produrre effetti diversi se aggiunta all'uno o all'altro solvente. Si può pensare che su questi fenomeni abbia una parte notevole l'attrito interno delle masse vetrose ottenute col sopraraffreddamento; a questo sembra accennare il fatto che si osservò un comportamento anormale impiegando l'alcool amilico come impurità.

Esperienze sulla fototropia di alcuni fenilidrazoni.

Nota di M. PADOA.

(Giunta il 28 luglio 1910).

Parecchie sostanze possiedono la proprietà di assumere sotto l'azione della luce colorazioni diverse e di ritornare, conservate al buio, al colore primitivo; il riscaldamento facilita questo fenomeno inverso. Così si comportano il fenilidrazone della benzaldeide [1], quelli dell'anisaldeide [2], del cuminolo [3], alcuni osazoni [4], la β-tetracloro-α-chetonaftalina e il cloridrato della chinochinolina [5] e

(1) E. Fischer, L. Ann., *190*, 135.
(2) Stobbe, L. Ann., *359*, 45.
(3) Rudolph, L. Ann., *248*, 101.
(4) Biltz, Zeitschr. f. Phys. Chem., 30, 527.
(5) Marckwald, Zeitschr. f. Phys. Chem., *30*, 140.

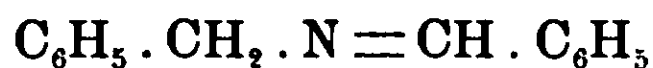
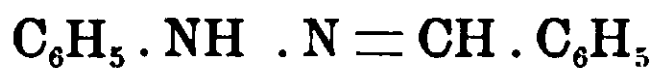
finalmente una classe estesa di derivati dell'anidride succinica, chiamati *fulgidi* da Stobbe, che li ha preparati per primo.

Quest'ultimo sperimentatore, in una pubblicazione estesa e riassuntiva sulla fototropia [1] fa notare che la trasformazione dei corpi fototropi non ne altera affatto il carattere chimico; fa poi interessanti osservazioni rilevando che nello spettro vi è per ogni corpo fototropo una zona che produce la colorazione e un'altra che la fa retrocedere.

I cristalli dei corpi fototropi esposti alla luce non cambiano forma e rimangono omogenei; chiamando con A e B rispettivamente le forme stabili al buio ed alla luce, un cristallo che ha subìto l'illuminazione sarebbe costituito da una soluzione solida di B in A.

Nella Memoria citata pag. 11, Stobbe ammette anche come possibile la formazione di una specie di composto racemico fra le due forme A e B; i risultati delle mie esperienze sembrerebbero atti a far ritenere come più probabile (come anche Stobbe ritiene) la formazione di soluzioni solide.

In seguito a questi fatti mi sembrò non privo d'interesse l'osservare come si comportassero delle miscele cristalline costituite da un corpo fototropo e da uno non fototropo, ma capace di dare col primo delle soluzioni solide: fui mosso a ciò dall'idea che la fototropia potesse avere qualche punto di contatto col polimorfismo, e quindi fosse legata con tutti quei fatti che intervengono a variare la forma cristallina e la stabilità di essa. Non è molto estesa la scelta, volendo realizzare siffatte soluzioni solide; i casi più accessibili si presentano coi fenilidrazoni. Infatti il fenilidrazone di un'aldeide deve essere isomorfo col composto di addizione della stessa aldeide con la benzilammina. Così:

$$C_6H_5 . NH \; . N = CH . C_6H_5$$
$$C_6H_5 . CH_2 . N = CH . C_6H_5$$

poichè i due composti non differiscono che per avere un gruppo CH_2 in luogo di NH, ed è noto che con simili rapporti si è quasi sempre verificata la formazione di soluzioni solide [2].

In tutti quei casi che ho potuto esaminare finora, le soluzioni

(1) Stobbe, L. Ann., *359*, 1.
(2) Bruni, Feste Lösungen u. Isomorphismus (1908), pag. 60.

solide hanno alla luce un comportamento diverso dalle sostanze fototrope pure.

Fenilidrazone della benzaldeide. Venne preparato dalla fenilidrazina e benzaldeide e cristallizzato più volte dall'alcool, e fondeva a 155°. La benzilidenbenzilammina, da benzaldeide e benzilammina, venne distillata nel vuoto e passava a 205° a 20 mm. Ho eseguito alcune esperienze crioscopiche per dimostrare la formazione di soluzioni solide fra queste due sostanze. Non essendo ancora nota la costante crioscopica del fenilidrazone della benzaldeide, l'ho determinata sciogliendovi difenile, trifenilmetano, naftalina. Impiegando come solvente il fenilidrazone senza alcuna precauzione non sono possibili misure, perchè questa sostanza si altera a caldo al contatto dell'aria: se però si opera in corrente di acido carbonico le misure possono farsi agevolmente. Ottenni i risultati seguenti:

Sostanza sciolta: difenile $C_{12}H_{10} = 154$:

Concentrazioni	Abbassamenti	K
1.240	0°,89	110.5
2.246	1°.65	113,1

Sostanza sciolta: trifenilmetano $C_{19}H_{16} = 244$:

Concentrazioni	Abbassamenti	K
2,385	1°,15	117,6

Sostanza sciolta: naftalina $C_{10}H_8 = 128$.

Concentrazioni	Abbassamenti	K
1.260	1°.07	108.7
2,541	2°,15	108,3

Risulta come media generale K = 112,9. In base a questo valore vennero calcolati i pesi molecolari della benzilidenbenzilammina sciolta nel fenilidrazone:

Benzilidenbenzilammina: $C_6H_5 . CH_2 - N = CH . C_6H_5 = 195$

Concentrazioni	Abbassamenti	Peso molecolare (K = 113)
2,395	1°,24	218,2
4,672	2°,46	214,2

Si ha dunque una discreta anomalia, benchè la benzilidenbenzilammina sia un liquido.

Ciò posto vediamo quale sia il comportamento delle soluzioni solide, in confronto del fenilidrazone puro, alla luce. Tutte le osservazioni seguenti vennero fatte su sostanze chiuse in tubi di vetro in cui si introdusse dapprima acido carbonico e poi si praticò una rarefazione fino a 10 mm., e ciò per evitare, come si evitano in realtà, le trasformazioni di dette sostanze dovute all'azione combinata della luce e dell'aria.

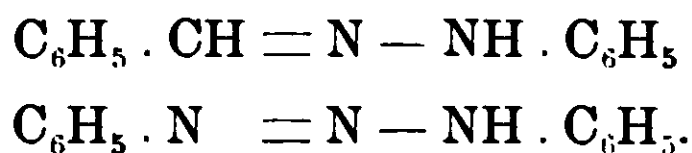
Il fenilidrazone puro, come è noto, si colora rapidamente al sole, e impiega lungo tempo per retrocedere al buio. Il riscaldamento favorisce la retrocessione, ma non si riesce a determinare un vero punto di trasformazione; d'altra parte è noto (Stobbe) che la temperatura alla quale lo scoloramento avviene, cresce con la illuminazione.

Una miscela di benzilidenbenzilammina e fenilidrazone contenente il 4,6 % della prima, preparata per fusione, arrossava al sole, ma al buio retrocedeva rapidamente, e in un'ora ritornava bianca.

Una miscela contenente soltanto l'1 % di benzilidenbenzilammina arrossa rapidamente al sole, ma al buio retrocede quasi completamente in 24 ore, e cioè sempre assai più presto che il fenilidrazone puro.

Ho anche voluto esaminare il comportamento delle soluzioni solide colorate alla luce, quando vengono riscaldate. Mentre il fenilidrazone puro riscaldato lentamente a luce diffusa, si può considerare completamente scolorato a 115°-120°, la soluzione solida all'1 % lo era pure completamente a 95°-100°, e quella al 3 % a 80°-85°.

Un'altra sostanza che poteva dare soluzioni solide col fenilidrazone della benzaldeide, era il diazoamidobenzolo; ciò si rileva dal paragone fra le due formole:

$$C_6H_5 . CH = N - NH . C_6H_5$$
$$C_6H_5 . N = N - NH . C_6H_5 .$$

Senonchè ciò non si può dimostrare per via crioscopica per causa della facile decomponibilità del diazoamidobenzolo; e inoltre per la stessa ragione non si potevano preparare miscele per fusione. Perciò si ricorse all'artificio di far cristallizzare il fenilidrazone da un solvente che contenesse già disciolta una certa quantità di diazoamidobenzolo, tale però che la soluzione fosse lontana dalla

saturazione. All'uopo si prestava bene il ligroino: si sciolsero in circa 30 cc. di ligroino gr. 1 di fenilidrazone e gr. 0,4 di diazoamidobenzolo [1]. Per raffreddamento si formarono dei cristalli, della forma di quelli del fenilidrazone ma colorati in bruno, ed omogenei, che costituiscono evidentemente una soluzione solida del fenilidrazone e del diazoamidobenzolo. Per sapere quale ne era la composizione, si determinò l'azoto azoico trattandoli con acido solforico, e ne risultò che il diazoamidobenzolo era contenuto nella miscela con una percentuale di 4,92.

Da una soluzione di gr. 2 di fenilidrazone, gr. 0,4 di diazoamidobenzolo, in 60 cc. di ligroino, si separarono dei cristalli di un giallo chiaro che secondo l'analisi contenevano 1,57 % di diazoamidobenzolo.

Per dimostrare che un'altra sostanza qualunque sciolta in ligroino non poteva inquinare come fa il diazoamidobenzolo i cristalli del fenilidrazone, si preparò una soluzione di gr. 1,5 di fenilidrazone, gr. 1,0 di *p*-biclorobenzolo, in 50 cc. di ligroino. Da questa soluzione, che secondo si verificò era assai più vicina alla saturazione rispetto al *p*-biclorobenzolo, di quello che non fosse la soluzione più concentrata col diazoamidobenzolo, si separarono cristalli di fenilidrazone che ossidati col metodo di Carius rivelarono la presenza di sole minime tracce di cloro.

I cristalli della prima preparazione (4,92 % di diazoamidobenzolo), diedero una polvere giallo-sporca che si manifestò assolutamente insensibile alla luce.

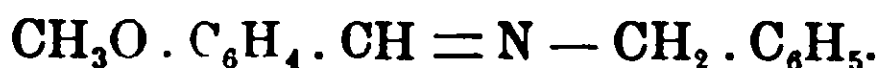
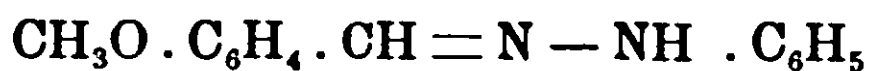
I cristalli della seconda preparazione (1,57 %) diedero una polvere giallo-chiara e si colorarono assai debolmente alla luce, meno che le soluzioni solide con benzilidenbenzilammina. La retrocessione è completa dopo 24 ore. Se l'esposizione si ripete una seconda volta sulla stessa sostanza, l'azione è più debole e la retrocessione più rapida. Ciò si constata anche meglio confrontando due tubi di cui uno esposto per la prima volta e uno per la seconda. La sostanza *stancata* per l'azione prolungata della luce non riprende le proprietà primitive anche se lasciata parecchi giorni al buio; il

[1] Poichè interessava, per altre ragioni, al dott. Ciusa di dimostrare la formazione di soluzioni solide fra quelle due sostanze, così eseguimmo insieme queste esperienze.

punto di fusione è il medesimo prima e dopo l'insolazione (per la miscela all'1.57 $^o/_o$, è 155°).

Preparai ancora una soluzione solida diluitissima di gr. 1 di fenilidrazone, gr. 0,1 di diazoamidobenzolo, cc. 40 di ligroino. Fondeva a 155°-156°. Presentava gli stessi fenomeni dell'altra, ma meno spiccatamente, ed arrossava di più.

Fenilidrazone dell'anisaldeide. - - Venne preparato dall'anisaldeide e fenilidrazina, e cristallizzato ripetutamente dall'alcool. Fondeva a 120°-121°. Come sostanza da sciogliervi allo stato solido mi occorreva la anisilidenbenzilammina, come si rileva dal confronto delle due formole seguenti:

$$CH_3O . C_6H_4 . CH = N - NH . C_6H_5$$
$$CH_3O . C_6H_4 . CH = N - CH_2 . C_6H_5.$$

Quest'ultima non era stata fin qui preparata, per quanto mi consta. Mescolando quantità equimolecolari di anisaldeide e benzilammina queste reagiscono immediatamente; estraendo con etere e seccando su cloruro di calcio, il residuo cristallizza in una massa scura. Per purificarlo si scioglie in etere di petrolio e si tratta a freddo con carbone animale; l'eccesso di solvente viene scacciato facendo bollire nel vuoto la soluzione (il riscaldamento altera la sostanza). In tal modo il composto si ottiene puro, in cristalli bianchi, e fonde a 33°. Vi determinai l'azoto, ottenendo risultato corrispondente al teorico:

Calcolato: Azoto $^o/_o$ 6,24; trovato: Azoto $^o/_o$ 6,25.

Tentai di dimostrare la formazione di soluzioni solide col fenilidrazone dell'anisaldeide, ma fu impossibile adoperare questa sostanza in esperienze crioscopiche.

Comunque ho eseguito le esperienze seguenti, ammettendo tale formazione per le ragioni già dette ed in seguito al comportamento della benzilidenbenzilammina col fenilidrazone della benzaldeide.

Il fenilidrazone puro alla luce si colora in violetto. Se però si lascia molto tempo esposto, ritorna bianco nè riprende la proprietà di colorarsi alla luce neppure tenendolo parecchi giorni al buio. Ciò nonostante il punto di fusione è inalterato anche dopo tale prolungata insolazione. Questo risultato si ottiene se si ha cura

di racchiudere la sostanza in tubi con atmosfera rarefatta di anidride carbonica, come già si disse in precedenza.

Il fenilidrazone così *sovraesposto,* può riacquistare le proprietà primitive, purchè venga fatto ricristallizzare dall'alcool. Questo comportamento del fenilidrazone per azione prolungata della luce non mi consta che sia stato rilevato in precedenza, e non potrebbe essere attribuito per ciò che si è detto ad una trasformazione chimica; si potrebbe piuttosto pensare alla formazione di piccole tracce di sostanze atte a catalizzare il processo di scoloramento che di solito avviene nell'oscurità.

Una miscela di fenilidrazone ed anisilidenbenzilammina contenente l'1 °/₀ di quest'ultima, si colora alla luce più rapidamente e intensamente del fenilidrazone puro, e dà luogo ai medesimi fenomeni per insolazione prolungata.

Il comportamento del fenilidrazone puro e della miscela col riscaldamento è analogo a quello osservato nel caso del fenilidrazone della benzaldeide. Il fenilidrazone dell'anisaldeide puro, previamente colorato alla luce, si scolora lentamente a 60°; la miscela coll'1 °/₀ di anisilidenbenzilammina, come si colora alla luce più rapidamente del fenilidrazone puro, così si scolora più rapidamente se riscaldata da 55° a 60°

Ho voluto anche vedere se una piccola quantità del fenilidrazone aggiunta a molta benzilidenbenzilammina potesse impartirle le proprietà dei corpi fototropi; ma il risultato fu negativo.

Come esperienza di confronto, ho ancora verificato che sostanze le quali non danno col corpo fototropo soluzioni solide, se fuse con questo, non hanno azione sul comportamento alla luce.

Da quanto si è ora esposto, si rileva che l'aggiunta ad una sostanza fototropa di un corpo capace di sciogliervisi allo stato solido, esercita una azione positiva o negativa, a seconda dei casi, sulla tendenza del corpo fototropo a colorarsi alla luce. I fatti osservati fanno rilevare qualche punto di contatto fra la fototropia ed il polimorfismo.

Per venire a conclusioni più generali è necessario estendere la ricerca ad altre sostanze; così pure sembra interessante vedere se quelle stesse zone dello spettro che hanno azione sulle sostanze fototrope, esercitino pure uguale azione sulle soluzioni solide, op-

pure se vengano spostate le regioni più attive dello spettro rispetto alle varie miscele considerate.

Stiamo pure occupandoci della ricerca di altri idrazoni fototropi, fra quelli noti e fra quelli non ancora preparati finora, avendo di mira lo studio delle eventuali relazioni fra la struttura chimica e la fototropia in questa classe di sostanze.

Debbo qui ringraziare il dott. Luigi Mervini che mi coadiuvò validamente in una parte di questa ricerca

Ricerca di nuove sostanze fototrope.

Nota di M. PADOA e F. GRAZIANI.

(Giunta il 28 luglio 1910)

In seguito ad alcune esperienze sui corpi fototropi, già descritte da uno di noi in una Nota precedente [1], abbiamo pensato a preparare il campo a più estese considerazioni su questo argomento, cercando, nella stessa classe di sostanze, gli idrazoni, nuovi corpi fototropi. Ci siamo proposti di esaminare sia quelli già noti ma non ancora bene osservati sotto questo punto di vista, sia quelli non ancora preparati finora.

Una ricerca sistematica in questo senso, dato il gran numero dei composti da esaminare, non è cosa breve e noi siamo ben lontani dall'averla condotta a termine; per ora rendiamo noto quanto abbiamo fatto sperimentando con tre idrazine: la α- e la β-naftilidrazina e la *p*-tolilidrazina, e con le seguenti aldeidi: benzoica, anisica, cinnamica, *p*-toluica, cuminolo, piperonale.

Le conclusioni d'indole generale che si possono ricavare finora dalle nostre esperienze sono le seguenti: sono fototropi tutti i β-naftilidrazoni preparati, mentre che non lo è nessuno degli α-; è questa per ora la sola relazione che si conosca, negli idrazoni, fra la costituzione e la proprietà d'essere fototropi. Dei 15 idrazoni esaminati ve ve sono 8 più o meno fototropi; lo scoloramento al buio a temperatura ordinaria dura, a seconda delle sostanze, da qualche ora a qualche giorno; più spiccato è il fenomeno e tanto

(1) Rendiconti dell'Accademia dei Lincei (1909) I, 694.

più rapida avviene questa retrocessione. Lo scoloramento per opera del calore avviene a temperature che variano da 80° a 145°.

PARTE SPERIMENTALE.

1. *α-naftilidrazone della benzaldeide* $C_6H_5 . CH = N - NH . C_{10}H_7$.

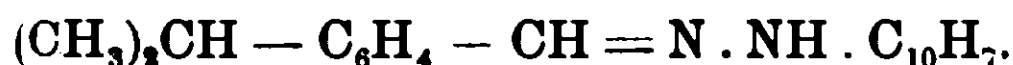
Venne preparato, come indica E. Fischer [1], da una soluzione debolmente acida di α-naftilidrazina e benzaldeide, e cristallizzato dall'alcool. Fuse, come indica quell'A., a 145°. E' giallo chiaro, in aghi splendenti, *non fototropo.*

2. *α naftilidrazone dell'anisaldeide* $CH_3.O.C_6H_4.CH=N-NH.C_{10}H_7$.

Mescolando una soluzione debolmente acida di α-naftilidrazina con poca anisaldeide si forma una massa oleosa che agitando cristallizza. Dall'alcool cristallizza in aghetti giallognoli, splendenti. Fonde nettamente a 176°; *non è fototropo.* Non risultandoci che sia stato preparato, abbiamo fatta una determinazione d'azoto:

Calcolato: N°/₀ 10,15; trovato: 10,25.

3. *α-naftilidrazone del cuminolo*

$$(CH_3)_2CH - C_6H_4 - CH = N . NH . C_{10}H_7.$$

Non sembra sia stato preparato finora; si ha come il precedente e cristallizza dall'alcool in aghetti giallognoli, che si dispongono in aggruppamenti voluminosi P. F. 159°; *non è fototropo.* Analisi:

Calcolato: N°/₀ 9,72; trovato 9,83.

4. *α-naftilidrazone dell'aldeide cinnamica*

$$C_6H_5CH = CH - CH = N - NH . C_{10}H_7.$$

Non ci risulta sia stato preparato; si ottiene come gli altri: dall'alcool si separa in polvere cristallina gialla. P. F. 165°; *non è fototropo.* Analisi:

Calcolato: N°/₀ 10,30; trovato 10,24.

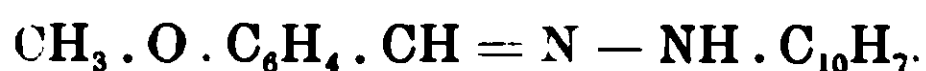
Tentammo di preparare gli analoghi composti del piperonale, vanillina, citrale, carvone, mentone, *p*-tolualdeide, ma non ottenemmo che delle masse oleose che non si riuscì a far cristallizzare.

[1] Liebig's Annalen, 232, 241.

5. *β-naftilidrazone della benzaldeide* $C_6H_5\,CH = N\,.\,NH\,.\,C_{10}\,H_7$.

Preparato da E. Fischer (1) come l'altro. Cristallizza dall'alcool in fogliette bianche, splendenti p. f. 192° (secondo E. Fischer 194°). *Alla luce del sole si colora* in due o tre minuti in rosa chiaro. La colorazione scompare al buio in 4 o 5 giorni; per riscaldamento si scolora completamente verso i 120°. Non ci risulta che la fototropia di questo corpo fosse stata osservata.

6. *β-naftilidrazone dell'anisaldeide*

$$CH_3\,.\,O\,.\,C_6H_4\,.\,CH = N - NH\,.\,C_{10}H_7.$$

Si prepara col solito metodo; cristallizza dall'alcool in polvere bianca leggerissima: p. f. 176°. S. Rothenfusser, che ha preparata questa sostanza (2), dice che è giallognola e che fonde a 187°: pure, noi crediamo esser certi del nostro dato. La sostanza è *fototropa*; al sole si colora distintamente in due o tre minuti in rosa. Riscaldando, si scolora verso i 130°; al buio retrocede in 3 o 4 giorni. Analisi:

Calcolato: N % 10.15; trovato: 10.24.

7. *β-naftilidrazone del cuminolo* $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH = N.NH.C_{10}H_7$.

Non ci risulta che sia stato preparato. Si separa dall'alcool in fogliette bianche leggerissime: fonde a 184°. *E' fototropo*: al sole in due o tre minuti assume una distinta colorazione rosa, che perde, tenuto al buio, in pochi giorni. Per riscaldamento si scolora completamente a 110°-115°. Analisi:

Calcolato: N% 9.72; trovato: 9,86.

8. *β-naftilidrazone dell'aldeide cinnamica*

$$C_6H_5\,.\,CH = CH\,.\,CH = N\,.\,NH\,.\,C_{10}H_7.$$

Dall'alcool si separa una polvere gialla, leggerissima, all'aspetto assai simile all'α-naftilidrazone della stessa aldeide. P. F. 193° (secondo S. Rothenfusser (3) che ha già preparato la stessa sostanza, p. f. sarebbe 188°). Lo stesso A. notò che si colora alla luce; in-

(1) Centralblatt, 1903, II. 427.
(2) Centralblatt, 1907, II. 1513
(3) Ibidem.

fatti *è fortemente fototropo*, tanto che in un minuto, al sole. assume un intenso colore cioccolato. Al buio retrocede in circa 30 ore: per riscaldamento si scolora verso i 105°. Analisi:

Calcolato: N°/$_0$ 10.30; trovato 10,18.

S. Rothenfusser (l. c.) ha inoltre preparato i β-naftilidrazoni del piperonale. della vanillina, del citrale e del carvone. Sembra, da ciò che dice questo A., che gli ultimi tre siano fototropi; tentammo di prepararli, come pure gli analoghi composti del mentono e dell'aldeide *p*-toluica, ma non ottenemmo che masse oleose che non riuscimmo a far cristallizzare.

Tutti i *p*-tolilidrazoni. di cui segue la descrizione, sono stati preparati partendo dal cloridrato dell'idrazina e dalle aldeidi corrispondenti.

9. p-*tolilidrazone della benzaldeide* $C_6H_5\,CH = N - NH\,C_6H_4.CH_3$.

Venne già preparato da C. Reutt e B. Pawlewski [1]; secondo questi A. cristallizza dall'alcool in granelli e corte foglietto color della sabbia, fonde a 114°, si colora alla luce in rosso con abbassamento del p. f. a 101°. Noi l'abbiamo invece ottenuto dall'alcool in bellissimi aghi sericei, di un giallo chiarissimo; esposto al sole *diventa rosso* in 4 o 5 minuti; retrocede al buio in qualche giorno. per riscaldamento si scolora fra 105° e 110°. Fonde, anche se previamente esposto al sole, nettamente a 125°. Del resto, tale punto di fusione coincide con quello dato da O. Schlenk [2]: questo A. dice che la sostanza si colora in rosso all'aria; infatti questo idrazone, come abbiamo noi pure notato, si colora in rosso all'aria; questo fatto sembra dovuto più a processi di ossidazione, favoriti dall'umidità. che all'azione della luce, ed è in ogni caso indipendente dalla fototropia. Analisi:

Calcolato: N°/$_0$ 13.34; trovato: N°/$_0$ 13,41.

10. p-*tolilidrazone dell'anisaldeide.*

$$CH_3\,O - C_6H_4 - CH = N\,.\,NH - C_6H_4\,.\,CH_3.$$

Non ci risulta sia stato preparato finora. Dall'alcool si ha in magnifiche scagliette allungate, color giallo limone; p. f. 136°; *non è fototropo*. Analisi:

Calcolato: N°/$_0$ 11,67; trovato: 11.75.

(1) Centralblatt, 1903, II, 1432.
(2) Centralblatt. 1908, II, 689.

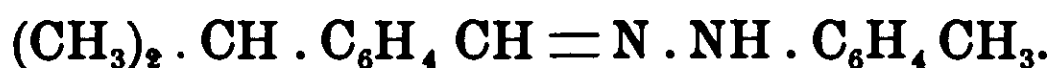
11. p-*tolilidrazone dell'aldeide cinnamica*

$$C_6H_5\,CH = CH - CH = N\,.\,NH\,C_6H_4CH_3$$

Non risulta preparato finora. Dall'alcool si ha in aghi leggerissimi, voluminosi, color giallo canarino. *E' fortemente fototropo*: in due minuti al sole assume un intenso colore cioccolato; al buio retrocede in 7 od 8 ore. Per riscaldamento si scolora a 140-145°. Fonde nettamente a 155°. Analisi:

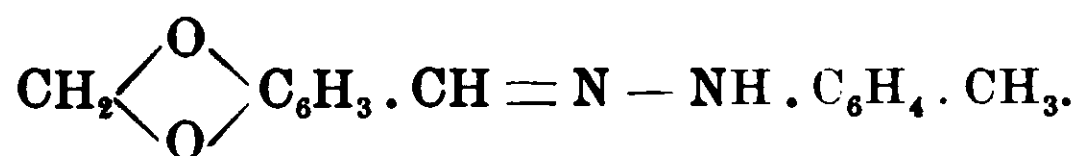
Calcolato: N°/$_0$ 11,87; trovato: 11,97.

12. p-*tolilidrazone del cuminolo*

$$(CH_3)_2\,.\,CH\,.\,C_6H_4\,CH = N\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,CH_3.$$

Dall'alcool in aghi leggermente giallognoli, voluminosi; arrossa all'aria per fenomeni di ossidazione. *E' fortemente fototropo*: in due minuti, al sole, diventa rosso; al buio retrocede in 10 ore circa. Si scolora per riscaldamento a circa 80°. Fonde a 137°. Analisi:

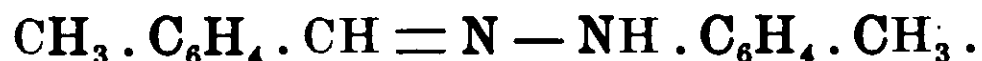
Calcolato: N°/$_0$ 11,11; trovato: 11,22

13. p-*tolilidrazone del piperonalio*

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3\,.\,CH = N - NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3.$$

Dall'alcool in minutissimi aghi bianchi. *E' fortemente fototropo*; arrossa intensamente al sole in un minuto o poco più: al buio retrocede in 12 ore; per riscaldamento si scolora a 110°-115°. P. F 123°; analisi:

Calcolato: N°/$_0$ 11,03; trovato: 11,09.

14. p-*tolilidrazone dell'aldeide* p-*toluica*

$$CH_3\,.\,C_6H_4\,.\,CH = N - NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3\,.$$

Dall'alcool in scagliette bianche; un poco alterabile all'aria: diventa giallognolo, con tendenza al rosso. *Non è fototropo.* Fonde a 151°; analisi:

Calcolato: N°/$_0$ 12,50; trovato: 12,50.

15. p-*tolilidrazone della vanillina*

$$C_6H_3(OH)(OCH_3)CH = N . NH C_6H_4 CH_3.$$

Versando nella soluzione acquosa del cloridrato di *p*-tolilidrazina una soluzione alcoolica di vanillina (voi. 2 della 1ª e voi. 1 della 2ª soluzione), tutto si rapprende in una massa butirrosa. Il composto è insolubile in acqua, etere di petrolio; assai solubile in alcool e benzolo. Cristallizza da una miscela di 2 voi. d'acqua e 1 voi. d'alcool, in lunghi aghi sottilissimi, voluminosi, bianchi; p. f. 127°. *Non è fototropo.* Analisi:

Calcolato: N % 10,94; trovato: 11,16.

Tentammo poi di preparare i *p*-tolilidrazoni del mentone, carvone, citrale, ma non li avemmo cristallini neppure operando con quantità esattamente molecolari, e aggiungendo le quantità calcolate di acetato sodico.

Queste esperienze verranno estese ad altre serie di idrazoni, avendo speciale considerazione alle eventuali relazioni fra la costituzione chimica e la fototropia.

Bologna, Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Ricerca di nuove sostanze fototrope.

Nota II di M. PADOA e F. GRAZIANI.

(Giunta il 28 Luglio 1910).

Nella Nota precedente abbiamo esposto i risultati dell'esame da noi fatto degli α-naftilidrazoni, β-naftilidrazoni e *p* tolilidrazoni di parecchie aldeidi, sotto il punto di vista della fototropia.

Continuando il nostro lavoro metodico abbiamo voluto completare anzitutto le nozioni relative ai fenilidrazoni. I fenilidrazoni della benzaldeide, dell'anisaldeide e del cuminolo sono stati già estesamente studiati da vari autori, e si sa che sono fototropi; dei seguenti, benchè due di essi siano in precedenza già stati preparati, non ci risulta che fosse stata ricercata la proprietà della fototropia.

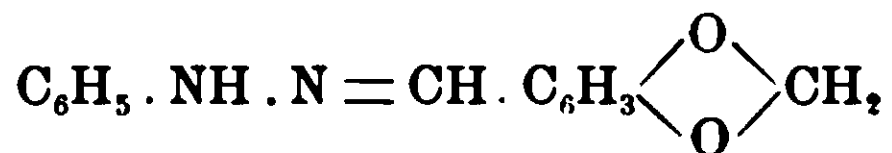
1. *Fenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$$C_6H_5 . NH . N = CH . CH = CH . C_6H_5 .$$

Venne preparato, come indica E. Fischer (1), da fenilidrazina sciolta in acido acetico diluito e aldeide cinnamica. Dall' alcool si separa come polvere cristallina, gialla canarino, che fonde a 171° (secondo Fischer a 168°).

E' lievemente fototropo; al sole in parecchi minuti, assume una lieve colorazione cioccolata; ma così lieve, che non si è potuta determinare la temperatura alla quale si scolora per riscaldamento. Però, all'oscuro, la retrocessione è avvenuta in alcuni giorni.

2. *Fenilidrazone del piperonalio.*

$$C_6H_5 . NH . N = CH . C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \rangle CH_2$$

Si ha come il precedente, e cristallizza dall'alcool in bellissimi aghi bianchi, mediocremente duri, fondenti a 106°. Rudolph (2), che l' ha precedentemente preparato, gli ha trovato come P. F. 102°-103°.

Non è fototropo. Anche Marcus (3) e Minunni e Angelico (4), che hanno studiato quest'idrazone, non parlano affatto di questa proprietà.

3. *Fenilidrazone dell'aldeide p-toluica*

$$C_6H_5 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH_3 .$$

Non ci risulta sia stato finora preparato: si ottiene come gii altri; dall'alcool si separa in polvere cristallina gialla. P. F. 121°.

E' debolmente fototropo: al sole, in pochi minuti, diventa roseo: retrocede, all'oscuro, in qualche giorno: riscaldato a 105°-110°, si scolora prontamente. Analisi:

Calcolato: N °/₀ 13,33; Trovato: N °/₀ 13,41.

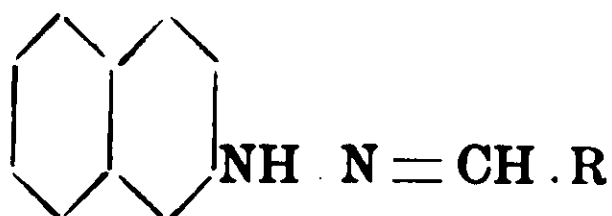
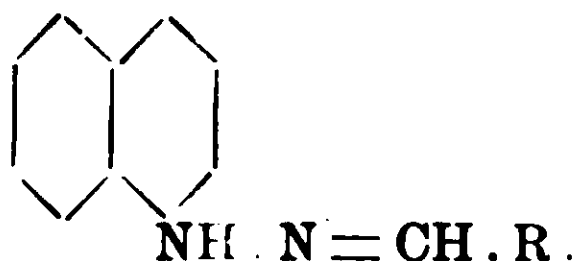
Dai risultati della precedente ricerca sui naftilidrazoni ci venne l'idea che i derivati sostituiti in posizione *orto-* rispetto all' azoto

(1) Ber. d. Deut Chem. Ges, *17*, 575.
(2) Liebigs. Ann., *248*, 103.
(3) Ber. d. Deut. Chem. Ges., *24*, 3656.
(4) Gazz. chim. ital., *29*, II, 425.

non potessero essere fototropi, mentre che le posizioni *meta-* e *para-* permetterebbero o favorirebbero la fototropia. Infatti sono fototropi i β-naftilidrazoni

$$C_{10}H_7 . NH . N = CH . R$$

e non gli α-naftilidrazoni,

$$C_{10}H_7 . NH . N = CH . R .$$

Sono poi fototropi i *p*-tolilidrazoni

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . R .$$

Abbiamo voluto vedere se lo sono i *m*-tolilidrazoni: e infatti abbiamo trovato che la fototropia vi si manifesta, benchè meno frequente e meno intensa che pei *para-*; degli o-tolilidrazoni, conformemente alle previsioni, nessuno è fototropo.

In quello che segue, riferiamo i dati relativi a questi *m-* e o-tolilidrazoni. Sono stati preparati tutti dal cloridrato dell'idrazina, ottenuto diazotando la toluidina. riducendo col cloruro stannoso sciolto in acido cloridrico concentrato, spostando con soda, estraendo con etere. e riprecipitando poi il cloridrato con acido cloridrico concentrato o meglio gassoso. Il cloridrato della tolilidrazina, con le varie aldeidi ed acetato sodico, ci diede gli idrazoni.

4. *m-tolilidrazone della benzaldeide.*

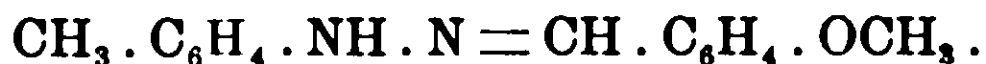
$$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_5 .$$

Non ci risulta preparato finora. Dall'alcool cristallizza in finissimi aghetti bianco-giallognoli. P. F. 100°. *E' fototropo:* infatti in 3 o 4 minuti, alla luce del sole. assume una distinta colorazione rosa, che retrocede per riscaldamento a 80° circa. Non abbiamo potuto constatare in quanto tempo si scolori al buio, perchè, lasciato a sè, subisce un'alterazione. dovuta forse a processi d'ossidazione, per cui diventa sempre più rosso. ed abbassa il P. F.

Analisi:

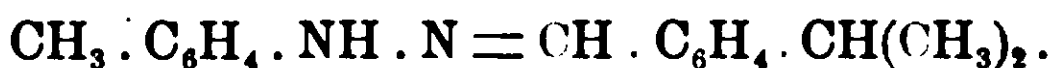
Calcolato: N °/₀ 13.33; Trovato: N °/₀ 13,34.

5. *m-tolilidrazone dell'anisaldeide.*

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OCH_3 .$$

Non sembra sia stato preparato finora. Dall'alcool si ottiene in polvere cristallina gialla, che fonde a 111°. *Non è fototropo* Analisi:

Calcolato: N % 11.69; Trovato: N % 11,74.

6. *m-tolilidrazone del cuminolo.*

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2 .$$

Non ci risultó prima d'ora ottenuto. Cristallizza dall'alcool in aghetti splendenti, bianco-giallognoli, che fondono a 136°. All'aria si altera, colorando in rosso, ed abbassando il P. F. *E' leggermente fototropo:* al sole, in pochi minuti, assume una colorazione rosa, ma così debole, che non se ne è potuto fare il punto di scoloramento per azione del calore. Analisi:

Calcolato: N % 11,11; Trovato: N % 11,12.

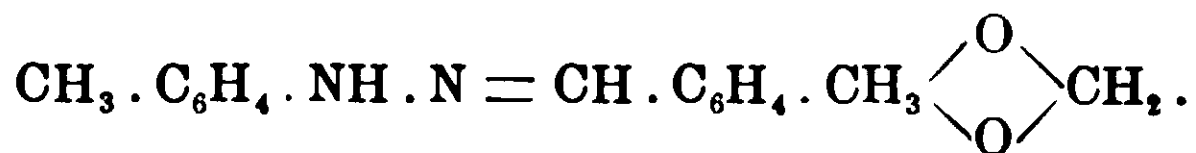
7. *m-tolilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . CH = CH . C_6H_5 .$$

Dall'alcool si ottiene una polvere cristallina gialla, che fonde a 131°. *E' lievemente fototropo:* al sole, in qualche minuto, assume una colorazione cioccolata, ma debolissima, sì che non se ne è potuto fare il punto di scoloramento al calore. Non c'è risultato prima d'ora preparato. Analisi:

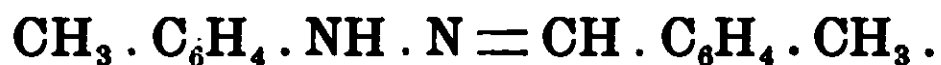
Calcolato: N % 11,86; Trovato: N % 11,83.

8. *m-tolilidrazone del piperonalio.*

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_3 \left< \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right> CH_2 .$$

L'abbiamo ottenuto mescolando soluzioni alcooliche fredde de cloridrato di *m*-tolilidrazina e dell'aldeide, in presenza di acetato sodico: Dall'alcool bollente cristallizza in aghetti gialli-canarino; P. F. 131°. *E' fototropo:* in 3 o 4 minuti, esposto al sole, divent rosa intenso, quasi rosso: retrocede se mantenuto al buio 3 o 4 giorni, e prontamente se riscaldato a 115°-120°. Analisi:

Calcolato: N % 11,03: Trovato: N % 11,11.

9. *m-tolilidrazone dell'aldeide p-toluica.*

$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH_3 .$

Non è risultato finora preparato. Dall'alcool si separa come polvere cristallina, gialla-intenso: fonde a 121°. *Non è fototropo;* Analisi:

Calcolato: N °/o 12.50: Trovato: N °/o 12,59.

10. *o-tolilidrazone della benzaldeide.*

Venne già preparato da C. Reutt e B. Pawlewski [1] P. F. 100°-102°.

Questi Autori hanno osservato che esso si colora fortemente in rosso alla luce, con abbassamento del P. F. a 80°83°. Ma secondo noi non si tratta affatto di fototropia: giacchè abbiamo ottenuto quest'idrazone cristallizzato dall'alcool in aghetti giallognoli, fondenti a 102°, che si colorano all'aria anche se al buio, ed in ogni caso assai più lentamente di quando si tratta di fototropia: inoltre tale colorazione sembra favorita dall'umidità.

11. *o-tolilidrazone dell'anisaldeide.*

$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OCH_3 .$

Non c'è risultato mai preparato. Dall'alcool cristallizza in scagliette bianche, lucenti; P. F. 94°. *Non è fototropo.* Alterabilissimo all'aria, rammollendosi, sino a diventare, in pochi giorni, un liquido sciropposo rosso cupo. Analisi:

Calcolato: N °/o 11,69; Trovato: N °/o 11,78.

12. *o-tolilidrazone del cuminolo.*

$CH_3C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2 .$

Non ci risulta sia stato preparato finora. Dall'alcool si ha in scagliette color giallo-canarino, lucenti leggerissime. Fonde a 91°. *Non è fototropo.* E' alterabile all'aria, diventando rosso, ed abbassando il P. F. Analisi.

Calcolato: N °/o 11,11; Trovato: N °/o 11,13.

[1] Centralblatt, 1903, II, 1432.

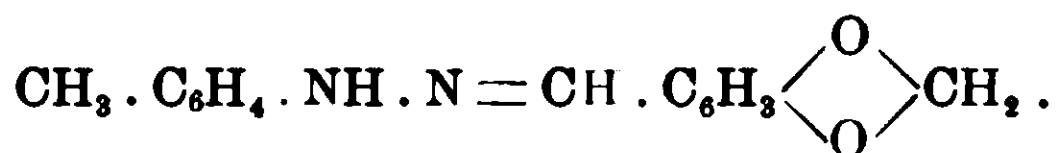
13. *o-tolilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . CH = CH . C_6H_5 .$$

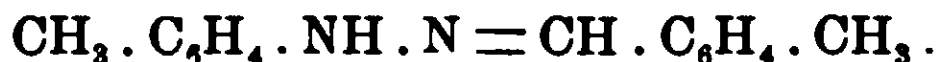
Non risulta preparato finora. Dall'alcool si ottiene in scagliette gialle, lucenti, simili a colofonia: fonde a 118°. *Non è fototropo.* Analisi:

Calcolato: N % 11.86; Trovato: N % 11.72.

14. *o-tolilidrazone del piperonalio.*

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CH_2 .$$

Non sembra sia stato preparato finora. Cristallizza dall'alcool in squamette gialle, lucenti. P. F. 87°. *Non è fototropo.* Analisi:
Calcolato: N % 11,03; Trovato: N % 10.90.

15. *o-tolilidrazone dell'aldeide p-toluica.*

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH_3 .$$

Non risulta prima d'ora preparato. Dall'alcool si ha in scagliette giallo-chiare, lucenti, che fondono a 109°. *Non è fototropo.* E' alterabile all'aria, specialmente se umida, diventando rosso. Analisi:

Calcolato: N % 12.50; Trovato: N % 12.62.

Abbiamo intenzione di proseguire la ricerca per vedere se le regole trovate per la fototropia dei composti finora esaminati possano estendersi ad altre serie, e se possano trovarsi altre relazioni tra la fototropia e la costituzione. Vogliamo accennare ancora che sembrerebbe esistesse un certo parallelismo fra le relazioni che si osservano tra fluorescenza e costituzione chimica (1) e quelle che ora ci occupano. Così la posizione *para-* favorisce fluorescenza e fototropia; così i nitrogruppi impediscono entrambe (2); vedremo in seguito fin dove si spinga questa analogia.

(1) Kauffmann, « Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Chemischer Konstitution ». Ahrens' Sammlung, Band XI.

(2) Il dott. R. Ciusa, che ebbe occasione di preparare molti nitrofenilidrazoni, ci comunica che nessuno di quelli era fototropo.

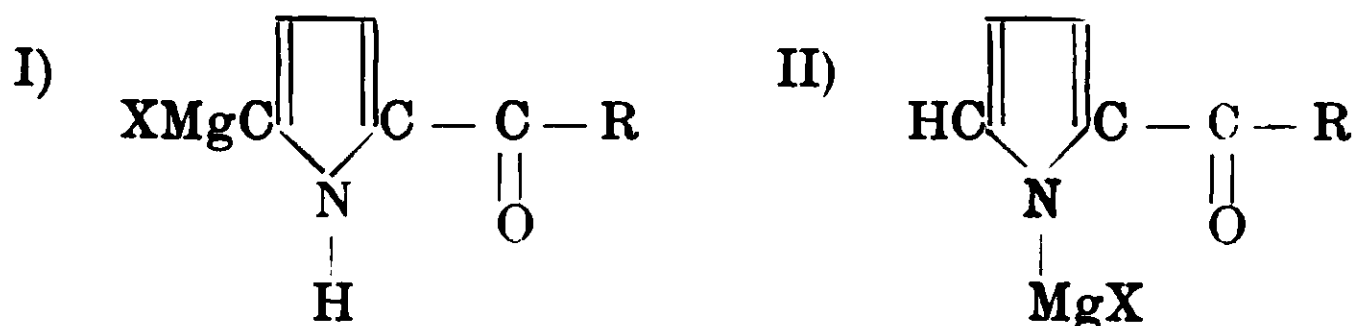
Sintesi nel gruppo dell'indolo. Alchilindoli

Nota I di BERNARDO ODDO.

(Giunta il 9 agosto 1910).

Nell'ultimo mio lavoro [1] su alcune sintesi nel gruppo del pirrolo ho fatto notare che gli alchili e arilpirrilchetoni da me ottenuti reagiscono a loro volta con gli alogeno-magnesio-alchili con eliminazione dell'idrocarburo corrispondente all'ioduro alcoolico impiegato e l'introduzione nella molecola di un secondo radicale — MgX.

Analogamente a quanto avviene col pirrolo, era prevedibile quindi che il nuovo composto alogeno-magnesiaco potesse fornire dei derivati bisostituiti, sia che esso reagisse come un azo- (I) o come carbomagnesio-pirrolo (II).

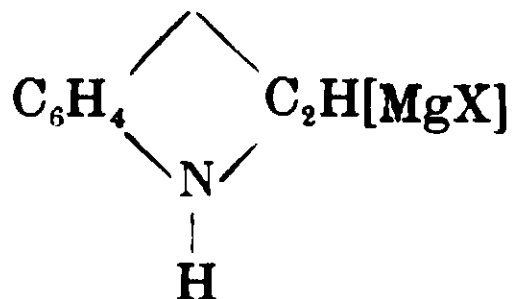
I) XMgC⟨ring, N–H⟩C — C(=O) — R   II) HC⟨ring, N–MgX⟩C — C(=O) — R

Feci osservare invece che ciò non avviene, almeno a basse temperature; rimaneva però a definire se dipendesse dalia natura del radicale sostituente, e con questo intento, ho cominciato a studiare l'indolo per vedere, se le sue note analogie col pirrolo venissero in questo caso influenzate per la presenza nella sua molecola del nucleo benzenico.

Altri derivati del pirrolo mi riprometto inoltre di studiare e primi fra questi gli omopirroli, e allora soltanto si potrà veramente decidere se l'introduzione del nuovo radicale venga ostacolata dalla presenza negli alchilpirrilchetoni dell'ossigeno carbonilico, come si può rilevare dalle formole su riportate.

Le esperienze fatte con l'indolo mi hanno dimostrato che questo corpo reagisce col reattivo di Grignard in modo analogo al pirrolo e, come tutti i composti organici contenenti il gruppo — MgX,

[1] *Berichte der deutsch. Chem. Ges.* XXXXIII, p. 1012 (1910) e *Gazz. chim. ital.*, 1910.

ho potuto isolare ed analizzare l'ioduro di magnesio indolile. come prodotto di addizione con la piridina. Esso però non si comporta sempre come derivato al carbonio α o β sostituito:

$$C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} \diagup\diagdown \\ \diagdown N \diagup \\ | \\ H \end{smallmatrix} \rangle C_2H[MgX]$$

poichè a seconda le sostanze che ho fatto reagire ho ottenuto dei derivati di sostituzione ora all'azoto ed ora al carbonio, per quanto siano questi ultimi quelli che prevalgono [1].

Se una differenza vorrà poi ancora ricercarsi fra il comportamento dei due composti alogeno-magnesiaci, essa va trovata nella facilità ancora maggiore e nei rendimenti migliori, con cui si ottengono i derivati indolici, dipendenti dal fatto che il pirrolo tende a resinificarsi con grande facilità, mentre dell'indolo si arrivano anche ad utilizzare quelle piccole quantità che sfuggono all'azione dei diversi reattivi; e di ciò va tenuto conto specialmente per il prezzo elevato di questi due prodotti e più specialmente dell'indolo [2].

In questa nota descrivo anzitutto il prodotto di addizione dell'iodio-magnesio-indolo con la piridina; ad esso spetta la formola di costituzione seguente:

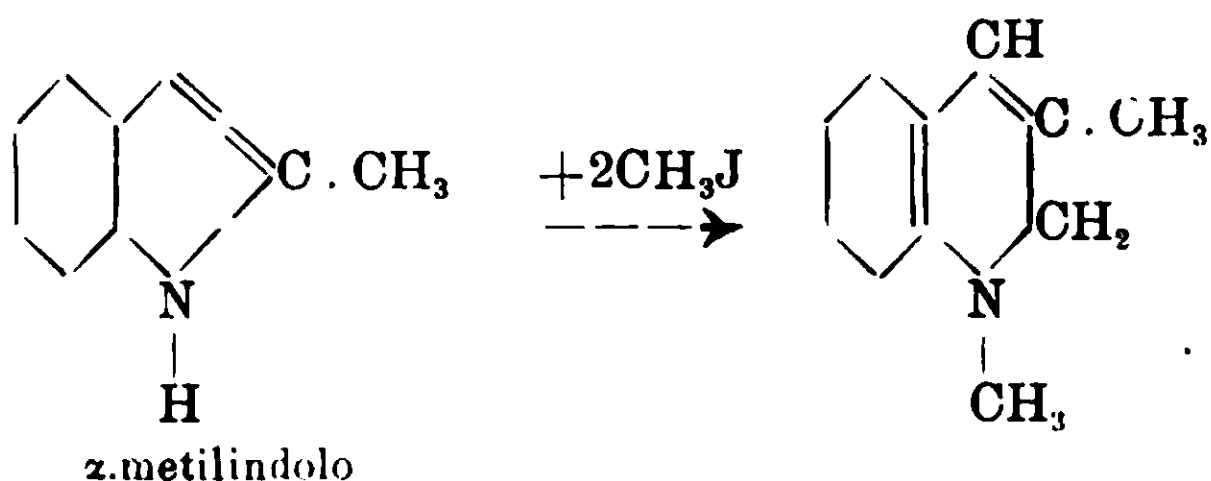
$$C_5H_5N(I)-N(Mg[C_8H_6N])C_5H_5$$

perchè trattato con acqua ridà l'indolo e la piridina inalterati. Descrivo inoltre l'azione degli ioduri alcoolici, che mi ha permesso la preparazione sintetica degli omologhi superiori, che finora non era stata mai direttamente ottenuta.

[1]. L'azione del pirrolo, come dell'indolo sui composti organo-magnesiaci, conduce quindi a prodotti analoghi a quelli che si otterrebbero facendo agire il magnesio direttamente sugli alogeno-derivati al carbonio dei due corpi eterociclici. Io mi riprometto di dimostrare ciò sperimentalmente, impiegando a tal uopo i composti monoclorurati ottenuti in questi ultimi anni da Mazzara sia del pirrolo e indolo, che dei loro omologhi, studio che si presenta interessante sopratutto perchè fissa *a priori* la posizione del gruppo sostituente.

[2] Un gr. di indolo ancora oggi costa L. 9.37!

E' noto infatti che E. Fischer assieme ad alcuni suoi allievi (1) cercando nel 1887 di metilare gli indoli ottenne invece delle sostanze dotate di proprietà basiche che ritenne diidrochinoline; e così con Steche (2) dall'α-metilindolo per azione dell'ioduro di metile credette d'aver ricavato la dimetildiidrochinolina, $C^{11}H^{13}N$, cioè, per introduzione di un gruppo metilenico, derivante da una molecola di ioduro alcoolico, in posizione α nel nucleo pirrolico dell'indolo e successiva metilazione all'azoto:

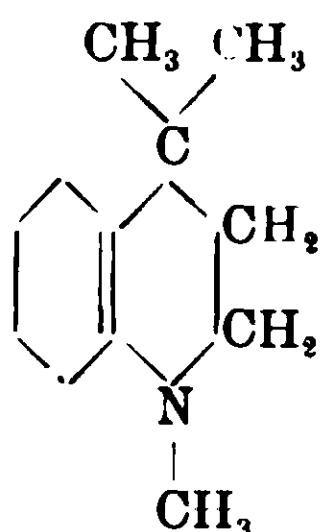
$C.CH_3$ — N — H $\quad \xrightarrow{+2CH_3J} \quad$ CH — $C.CH_3$ — CH_2 — N — CH_3

α.metilindolo

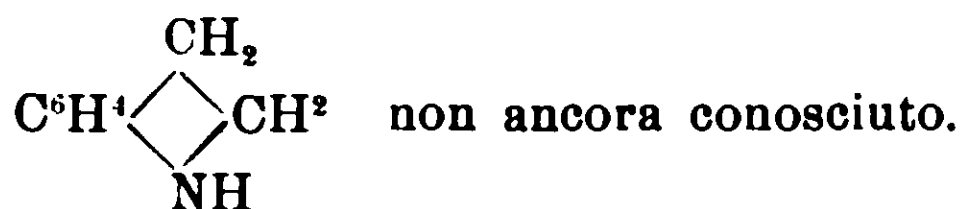
Tre anni dopo Ciamician e Zatti (3) trovarono che anche l'indolo viene trasformato dall'ioduro di metile nella stessa supposta dimetildiidrochinolina ed ammisero come probabile che l'indolo in primo tempo avesse dato l'α.metilindolo usato da Fischer e Steche.

Poco dopo E. Fischer e Meyer (4) ritornando a trattare con ioduro di metile sia lo scatolo che il Pr. 2.3 dimetilindolo avendo ottenuto sempre il medesimo prodotto, dimostrarono che la base precedente conteneva nella molecola non due, bensì tre metili di cui uno, si trovava certamente legato all'azoto e gli altri due dovevano trovarsi nel nucleo piridico.

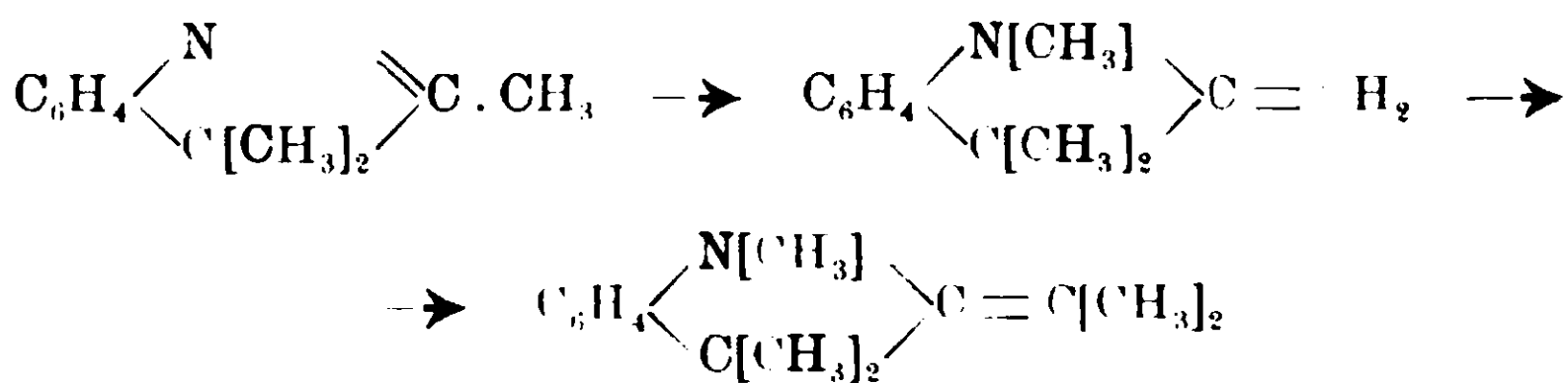
Ad analoghi risultati pervennero quasi contemporaneamente Zatti e Ferratini (5) lavorando sull'indolo e sull'α-metilindolo e in seguito ad altre ricerche si credette per questa sostanza definita la formola seguente (6):

(1) *Berichte*, 20, 818 e 2199; *Liebig's Ann.*, 242, 348.
(2) *Liebig's Ann.*, 242, 353 (1887).
(3) *Gazz. chim. ital.*, XX, 91, (1890).
(4) *Berichte*, 23, 2628 (1890).
(5) *Gazz. chim. it.*, 20, 711 (1890).
(6) Ciamician, *Berichte*, 29, 2160 (1896); Ciamician e Piccinini, *Berichte* 29 2465 (1896).

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ C_6H_4 \text{ ring fused: } C(CH_3)_2 - CH_2 - CH_2 - N(CH_3) \end{array}$$

Invece la costituzioae esatta delle basi che si formano nell'azione di ioduri alcoolici sugli indoli non si ebbe che più tardi e per opera di G. Plancher (1) e K. Brunner (2) i quali nello stesso tempo e all'insaputa dell'uno e dell'altro, dimostrarono che non si dovevano considerare come derivati della chinolina idrogenata, ma dell'indolo o indolenine, chiamando indolina il diidroindolo

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{c} CH_2 \\ NH \end{array}\right\rangle CH^2$$ non ancora conosciuto.

Nell'azione quindi dell'ioduro di metile sia sull'indolo che sui suoi omologhi α. o β. metilati si ottiene la trimetilindolenina, la quale però a sua volta si metila ulteriormente, ed. attraverso a prodotti instabili. dà la N. ββ - trimetil - α - metilenindolina e quindi ancora la N. ββ trimetil - α. isopropilidenindolina:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} N \\ C[CH_3]_2 \end{array}\right\rangle C.CH_3 \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} N[CH_3] \\ C[CH_3]_2 \end{array}\right\rangle C = H_2 \longrightarrow$$

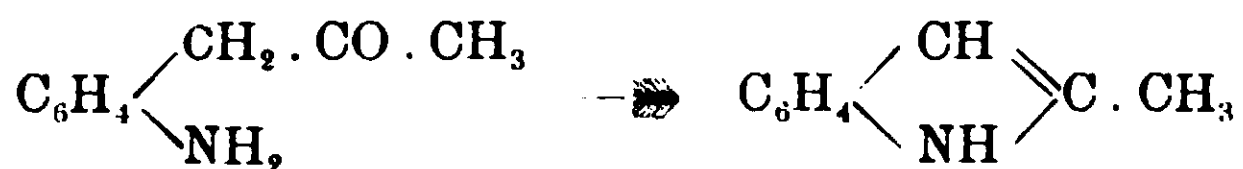
$$\longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} N[CH_3] \\ C[CH_3]_2 \end{array}\right\rangle C = C[CH_3]_2$$

La preparazione di queste basi è stata fatta sempre in apparecchi chiusi, sembra così che questa reazione dipenda dalle condizioni speciali di temperatura e specialmente di pressione cui vengono sottoposte le sostanze che debbono entrare in combinazione: tuttavia è da ricordare che A. Piccinini (3) dal metilchetolo sospeso in una liscivia alcalina per azione dell'ioduro di metile

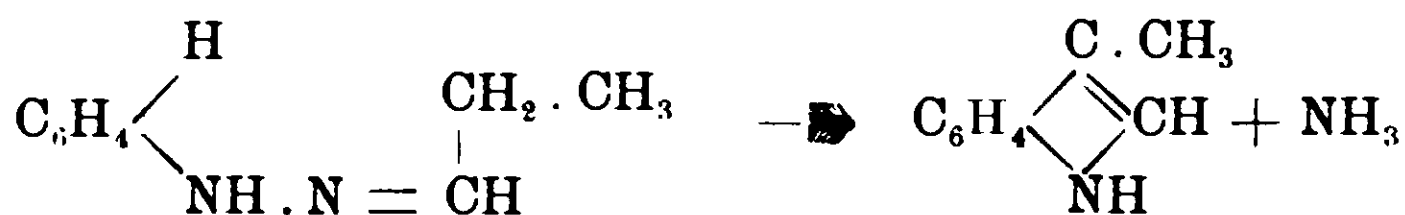
(1) Chemiker Zeitung, 1898. p. 37; R. Acc. Lincei, 1898.
(2) Lotos, 1898, XVIII. Bd. 3 Heft p. 78; Berichte, XXXI, 612, 1488 (1898).
(3) Gazz. chim. ital., 28, II, 87 (1898).

ottenne alla pressione ordinaria e alla temperatura di ebollizione dell'ioduro alcoolico quella stessa base che poi venne dimostrata trimetilindolenina, ed anzi in questa reazione ordinariamente il prodotto finale è sempre più metilato.

Sta nel fatto quindi che in nessun modo è riuscita finora la preparazione degli omologhi dell'indolo per azione diretta dei ioduri alcoolici; ed i termini che si riscontrano in letteratura si sono potuti preparare soltanto con processi indiretti che si possono riunire pure secondo due gruppi diversi; il primo è fondato sulla chiusura di un nucleo benzolico sul nucleo pirrolico preesistente; ed ha fornito specialmente gli indoli metilati nel nucleo benzenico; il secondo è fondato sulla chiusura di un nucleo pirrolico sul benzolico ed ha condotto alla preparazione dei veri omologhi dell'indolo, cioè col gruppo sostituente nel nucleo tetrolico. Di questo gruppo fanno parte parecchi processi, tra i quali i più degni di menzione sono:

1. Quello di Baeyer e Jakson ([1]) fondato sulla riduzione e successiva condensazione degli o. fenilnitroacetoni, che conduce agli omologhi sostituiti in posizione α:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}C \,.\, CH_3$$

2. Quello di Fischer ([2]), molto importante, perchè conduce a volontà a prodotti sostituiti sia in posizione α che in β. Si basa sulla condensazione dei fenilidrazoni chetonici o aldeidici con acido solforico o con cloruro di zinco anidro:

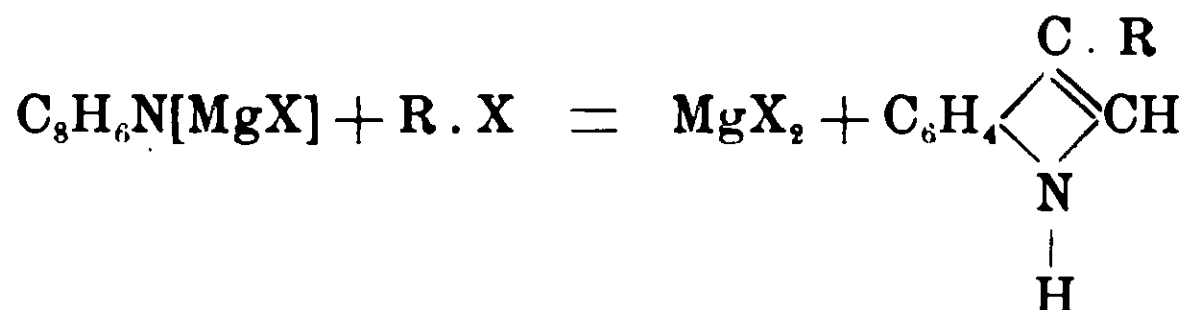
$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown NH \,.\, N = CH \end{matrix}\!\!\!\begin{matrix} CH_2 \,.\, CH_3 \\ | \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup C \,.\, CH_3 \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}CH + NH_3$$

Fenilidrazone
dell'aldeide propionica

3. Ricorderò ancora il processo fondato sull'azione della fenacilanilide sulle ammine aromatiche che ha condotto Mohlau ([3])

([1]) Annalen *236*, 116; *242*, 372.
([2]) Berichte XVI, 1563 (1886).
([3]) Berichte, 15, 2482 (1882)

e più recentemente A. Bischler [1] alla preparazione di alcuni indoli sostituiti con radicali aromatici.

Con l'ioduro di magnesio-indolile invece la sintesi degli omologhi dell'indolo si compie in modo facile e normale: Si ha cioè eliminazione della parte minerale e i due radicali organici si uniscono fra loro con formazione del derivato alchilato di solito al carbonio in posizione β:

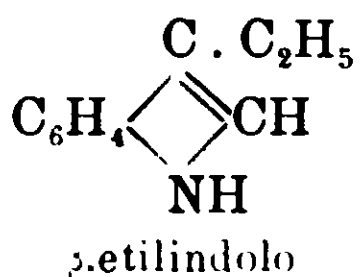
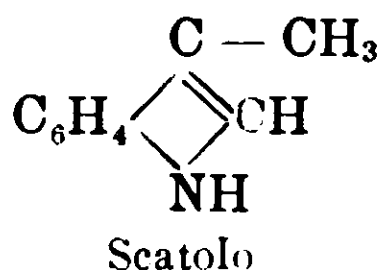
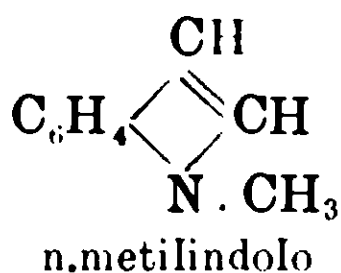
$$C_8H_6N[MgX] + R.X = MgX_2 + C_6H_4\langle\begin{matrix} C.R \\ \| \\ CH \\ N \\ | \\ H \end{matrix}$$

ovvero all'azoto per piccole differenze di condizioni sperimentali che difficilmente si riesce a stabilire. In quest'ultimo caso ho notato la formazione anche di tracce del composto bialchilato N. β.

In questo modo ho preparato direttamente i due termini di cui ho potuto finora tentare la sintesi cioè:

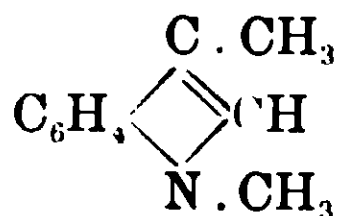
$$C_6H_4\langle\begin{matrix} C - CH_3 \\ \| \\ CH \\ NH \end{matrix} \qquad\qquad C_6H_4\langle\begin{matrix} C.C_2H_5 \\ \| \\ CH \\ NH \end{matrix}$$

Scatolo β.etilindolo

oltre il composto:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \\ N.CH_3 \end{matrix}$$

n.metilindolo

Nell'azione dell'ioduro di metile sono riuscito ad isolare anche piccole quantità di N. β. dimetilindolo:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} C.CH_3 \\ \| \\ CH \\ N.CH_3 \end{matrix}$$

Perchè avvenga la reazione, è necessario però fare agire l'ioduro alcoolico non in presenza di etere etilico, ma direttamente sull'iodiomagnesio-indolo a meno che con l'aumentare della com-

[1] Berichte. 25, 2865 (1892). Vedi inoltre Hell e Cohen, Berichte, 37, 866 (1904).

plessità della catena noa possa avvenire anche in soluzione eterea, ciò che mi riservo di ricercare.

Ho notato iuoltre che l'eliminazione della parte minerale avviene più facilmente qualora assieme all'alogeno alchile si aggiunga una piccola quantità di cloruro di potassio precedentemente calcinato. È un fatto questo che ho avuto occasione di osservare anche con i comuni composti di Grignard, cioè nel caso in cui l'alogeno sia della stessa natura delle due moleoole che debbono reagire, le doppie decomposizioni avvengono più difficilmente; al contrario i derivati clorurati reagiscono molto bene con gli ioduri di magnesio-alchili. L'azione quindi del cloruro potassico la possiamo interpretare come un'azione catalizzante:

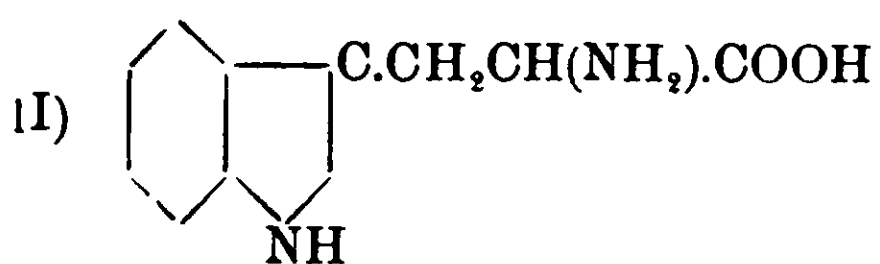
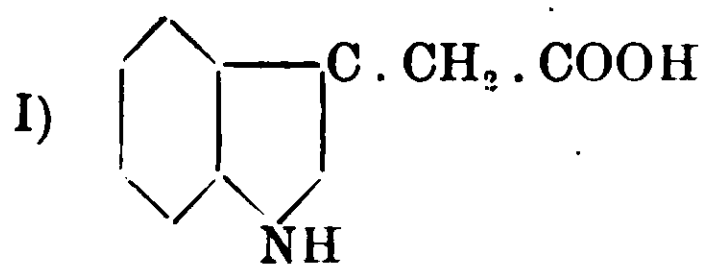
$$R.J + KCl = KJ + R.Cl$$

ed il cloruro organico allora entra immediatamente in reazione col derivato organo-magnesiaco:

$$R_1MgJ + R.Cl = MgJCl + R.R_1$$

Questa mia osservazione va riferita però unicamente ai composti organo-magnesiaci perchè, con altri derivati organici alogenati [1] avviene proprio il contrario: le doppie decomposizioni cioè si compiono più facilmente qualora l'alogeno sia della stessa natura.

Riservandomi di preparare i diversi termini della serie estenderò anche il metodo alla preparazione di corpi identici a quelli che si ottengono fra i prodotti della putrefazione delle proteine quali l'acido β. indolacetico (I) ed il triptofano (II)

I) $C.CH_2.COOH$ ... NH   II) $C.CH_2CH(NH_2).COOH$ ... NH

che come è noto, si forma nella digestione dell'albumina con tripsina.

(1) Wohl, Bull. S. Ch., 1607, II, p. 76.

PARTE SPERIMENTALE

I.

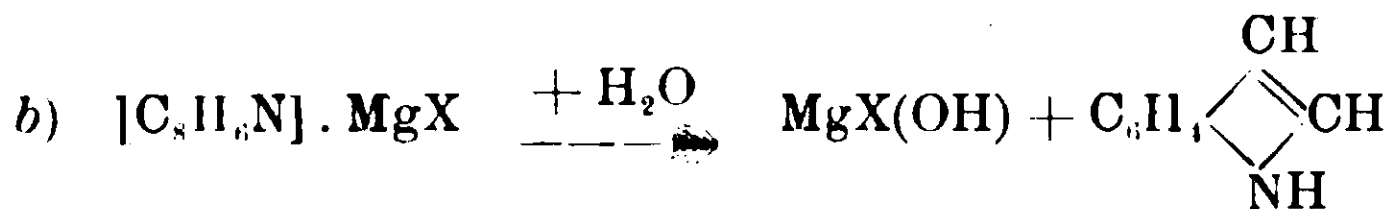
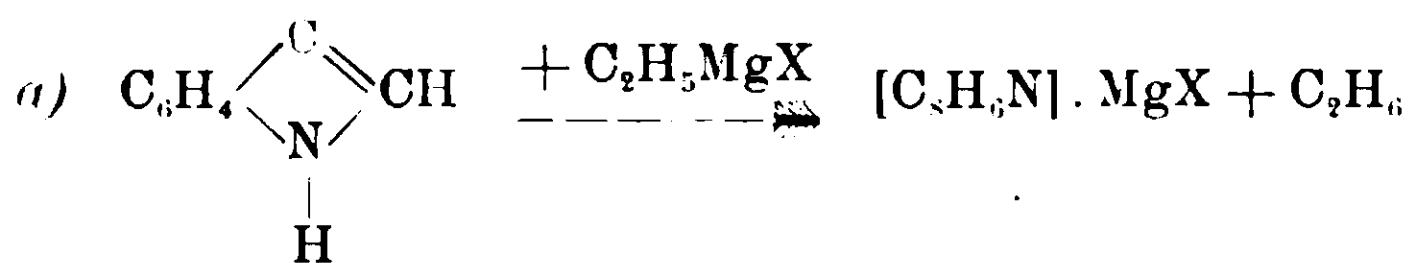
Ioduro di magnesio-etile e indolo.

La reazione fra l'indolo e l'ioduro di magnesio-etile, tutti e due in soluzione nell'etere anidro, avviene anche a freddo e nel rapporto di una molecola del primo per una del secondo. Data però la piccola quantità di indolo impiegata e tenendo conto che il magnesio stenta a reagire e quindi a disciogliersi nella soluzione eterea dell'ioduro alcoolico, quando si usano delle piccole quantità, per quanto stechiometriche, in quasi tutte le preparazioni ho impiegato per due molecole di ioduro di magnesio-etile una molecola di indolo. Il prodotto che ne risulta, dopo eliminazione di etano, si presenta sotto forma di olio verdognolo a riflessi bluastri, poco solubile a freddo nell'etere, più facilmente a caldo.

Se sul composto così formatosi si fa agire l'acqua, si ottiene ancora sviluppo di etano, proveniente dall'ioduro di magnesio etile rimasto inalterato, mentre precipita della magnesia e nello stesso tempo si ripristina l'indolo. Per isolarlo, dopo avere disciolto la magnesia con acido solforico diluito ed eliminato l'etere, una distillazione a vapor d'acqua mi diede l'indolo quasi puro e con rendimento molto vicino alla quantità impiegata.

Le equazioni seguenti esprimono il senso della reazione:

$$a)\quad C_6H_4\langle {}^{C}_{N(H)} \rangle CH \xrightarrow{+C_2H_5MgX} [C_8H_6N].MgX + C_2H_6$$

$$b)\quad [C_8H_6N].MgX \xrightarrow{+H_2O} MgX(OH) + C_6H_4\langle {}^{CH}_{NH} \rangle CH$$

Per dimostrare tuttavia la composizione dell'alogeno-magnesio-indolo, l'ho isolato come composto di addizione con la piridina, impiegando per questo scopo rapporti stechiometrici, e facendovi poi reagire della piridina Kahlbaum (due mol. di questa per una di ioduro di magnesio indolile) si ottiene un precipitato bianco fioccoso che raccolto sotto campana ad acido solforico lavato ri-

petutamente con etere anidro ed asciugato nel vuoto su potassa recentemente fusa e paraffina, all'analisi mi diede i seguenti risultati:

I. Sostanza impiegata gr. 0,3740: $MgSO_4$ gr. 0,0982

II. Sostanza impiegata gr. 0,1901: AgI gr. 0, 1059

HI. Sostanza impiegata gr. 0,2132: N cc. 17,20 a 753 mm. di pressione e a 15°.

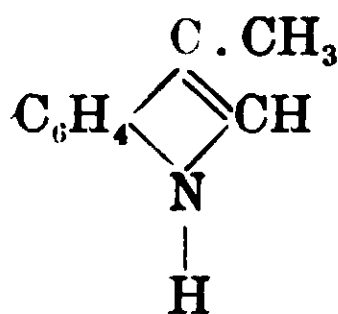
	Trovato %			Calcolato per $C_{11}H_{11}N_3MgI$
	I	II	III	
Mg	5,30	—	—	5,71
I	—	30.11	—	29,84
N	—	—	9,40	9,88

L'iodiomagnesioindolo piridico si altera molto facilmente all'aria, e dopo qualche giorno anche se tenuto in essiccatore e nel vuoto. Trattato con acqua dà indolo, p ridina, ioduro e idrato di magnesio.

II.

Ioduro di metile e ioduro di magnesio indolile.

I) Sintesi dello scatolo (β metilindolo):

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C.CH_3 \\ \| \\ CH \\ N \\ | \\ H \end{matrix}$$

In un primo tentativo ho aggiunto un eccesso della quantità equimolecolare di ioduro di metile direttamente sulla soluzione eterea dell'iodiomagnesioindolo ed ho fatto bollire a b. m. per 12 ore. Anche dopo questo tempo, per trattamento con acqua ho riottenuto l'indolo e l'ioduro alcoolico inalterati, e solo dall'acqua madre della preparazione. dopo qualche tempo ho ottenuto un piccolo deposito grigio verdastro che aveva odore fortemente fecale e che cristallizza dall'acqua in foglioline bianco-sporche e con un punto dì fusione vicino a quello dello scatolo.

In una seconda preparazione, ottenuto il derivato organo-metallico ho distillato l'etere. operando a riparo dell'umidità, poi ho aggiunto una piccola quantità di cloruro potassico, precedentemente calcinato, ed infine dopo avere aggiunto un eccesso di ioduro di metile ho fatto bollire per circa 15 ore. La soluzione del derivato

organo-magnesiaco dapprima verdastra, assume una tinta rossa sempre più intensa.

La distillazione a vapor d'acqua e l'estrazione con etere lascia separare un prodotto cristallizzato in squamette che purificate ulteriormente prima dall'acqua e poi dalla ligroina bollente si ottengono bianchissime e a p. f. 94°.5. Appena raccolte, da vicino hanno poco odore fecale, ricordano invece marcatamente l'odore della naftalina.

Una determinazione di azoto diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0.1778: N cc. 16,80 a 21° e alla pressione di 764 mm.

Calcolato per C_9H_9N: N 10.69; trovato %: N 11,08.

Corrisponde quindi alla molecola dello scatolo, e di questo presenta anche il suo comportamento; così con una soluzione all'1 % di benzaldeide in alcool e con soluzione acquosa di solfato ferrico e acido solforico si ottiene una colorazione bleu-violetta (1). La sua soluzione in alcool diluito colora in rosso ciliegia una scheggia di pino imbevuta di acido cloridrico, colorazione che. dopo qualche tempo, si trasforma in violetto scuro. Esso dà inoltre la reazione descritta ultimamente da G. Deniges (2); mescolando cioè 5 cc. di una soluzione alcoolica molto diluita di scatolo (meno di gr. 0,50 di scatolo per un litro di alcool a 90°) con cc. 0,2 a 0,3 di soluzione alcoolica (5 gr. per un litro di alcool) di vaniglina e tre cc. di acido cloridrico puro (d. 1,18) si ottiene dapprima una colorazione debolmente giallastra, che cambia a poco a poco in un bel violetto.

Nelle stesse condizioni l'indolo dà immediatamente una colorazione rosso-eosina che persiste per molte ore, ma tuttavia a poco a poco tende verso il rosso-vinoso con una bella fluorescenza bleu-violetta.

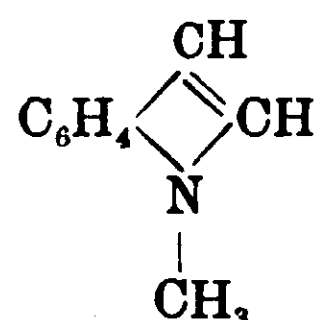
Dalle acque madri della distillazione a vapor d'acqua si deposita in piccola quantità una sostanza biauco-giallastra non volatile a vapor d'acqua e che dopo parecchie cristallizzazioni da questo solvente si ottiene sotto forma di polverina giallo-pallida a p. f. 197-200°.

(1) Reiche: Monatshefte für chemie II, 156.

(2) G. G. Deniges, C. R. Soc. bioc. 1908 pag. 689. Bull. Soc chim., 1908, III, pag. 879.

Osservata al microscopio si presenta in cristalli bipiramidali. Data la piccola quantità non ho potuto studiarla; essa non presenta però proprietà basiche e non pare debba riferirsi quindi alle basi indoliche.

2. Sintesi dell' N. metilindolo:

$$C_6H_4\langle\!\begin{smallmatrix}CH\\ \parallel \\ CH\end{smallmatrix}\!\rangle N - CH_3$$

Volendo ripreparare dello scatolo col metodo già descritto, ho notato che basta variare di poco le condizioni di esperienza, perchè si ottengano dei prodotti diversi. In una seconda preparazione infatti, dopo aver ottenuto l'ioduro di indolilmagnesio, distillato l'etere ed aggiunto sia il cloruro di potassio che lo stesso eccesso di ioduro di metile, per avere limitato l'ebollizione ad un tempo minore (circa 12 ore), non ho più ottenuto dalla distillazione a vapor d'acqua dello scatolo, ma un olio che non solidificò nemmeno raffreddandolo.

Trattato convenientemente e sottoposto alla distillazione a pressione ordinaria ho raccolto una piccola porzione fra 225-232° e poi la maggior parte del prodotto distilla a 242°-45.

Questo ultimo punto di ebollizione corrisponde a quello dell'1-metilindolo e di esso presenta tutto il comportamento. Così la sua emulsione acquosa trattata con acido nitrico fumante a gocce dà una colorazione rosso oscura, seguita da un precipitato fioccoso (1).

All'analisi diede i seguenti risultati:

1. Sostanza impiegata gr. 0,1066: CO_2 gr. 0,3218; H_2O gr. 0,0698.
2. Sostanza impiegata gr. 0,2667: N cc. 25,20 a 18° e 762 mm. di mercurio.

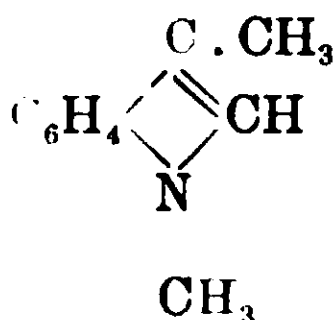
Calcolato per C_9H_9N: N 10,69; C 82,44; H 6,89.

Trovato $^0/_0$: N 10,94; C 82,30; H 7,26.

Ne ho preparato pure il picrato e l'ho ottenuto cristallizzato dall'etere in lunghi prismi rosso-oscuri a p. f. 150°, identico quindi a quello conosciuto per l'N. metilindolo.

(1) Beilstein: Handbuch der organischen Chemie, IV, p. 218.

La porzione passata alla temperatura di 225°-232° non potendola ulteriormente distillare, data la piccola quantità che se ne era formata, l'ho trattata con acido picrico in soluzione alcoolica. Ottenni così un picrato, cristallizzato in aghi, colorati in rosso-porpora, con un p. f. vicino a 140°. Sia il p. di eb. del prodotto che il p. f. del picrato coincidono con quelli del n β. dimetilindolo:

$$C_6H_4\langle \begin{matrix} C.CH_3 \\ \| \\ CH \end{matrix} \rangle N - CH_3$$

ottenuto per la prima volta da Degen [1].

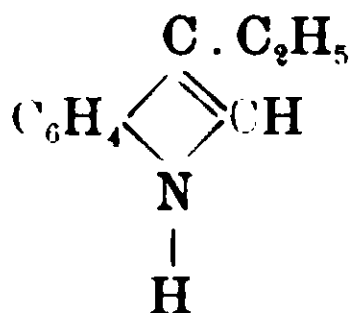
La formazione di composti sostituiti contemporaneamente in N e β mi è stata confermata anche nell'azione dei cloruri acidi sull'ioduro di magnesioindolile, come dirò nella nota successiva.

È da notare infine che dalle acque madri anche di questa preparazione si deposita un prodotto giallo che cristallizzato dall'acqua fonde fra 197-200°.

III.

Ioduro di etile e ioduro di indolilmagnesio.

Sintesi del β.etilindolo.

$$C_6H_4\langle \begin{matrix} C.C_2H_5 \\ \| \\ CH \end{matrix} \rangle N - H$$

La preparazione venne condotta come per il β-metilindolo. Dopo avere distillato l'etere che mi era servito per ottenere l'iodiomagnesioindolo, ho aggiunto l'eccesso di ioduro di etile e poco cloruro di potassio, ed ho riscaldato a ricadere per 5 ore. Distillando in seguito a vapor d'acqua si ottiene un'emulsione bianca-lattea che per raffreddamento non dà nessun prodotto solido.

Estratto con etere, scacciato il solvente si ottiene un olio che distilla quasi tutto a 276-277° a 754 mm.

(1) Annalen, 236, 163.

Esso mostra tutto il comportamento del β-etilindolo, ottenuto da Pictet e Dupare [1] (p. di e. 282.84° (corr.) a 730 mm.).

Sciolto in cloroformio, per aggiunta di bromo pure in soluzione cloroformica, dà una colorazione violetta intensa [2]. La sua soluzione alcoolica colora intensamente in rosso rosa una scheggia di pino imbevuta di acido cloridrico.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,1353: N cc. 11,38 a 13° e 763 di mercurio.

Calcolato per $C_{10}H_{11}N$: N 9,05; trovato %: N 9,71.

Per identificarlo ulteriormente ne ho prparato anche il picrato, già conosciuto, e l'ho ottenuto per precipitazione con ligroina dalla sua soluzione benzenica in fiocchi rossi a p. di fus. 144°,5.

In un seconda preparazione ho voluto vedere se col radicale etilico fosse possibile l'introduzione nella molecola dell'indolo operando anche in presenza di etere, e limitando il tempo per il riscaldamento.

A questo scopo, preparato l'ioduro di magnesio indolile in presenza di etere anidro, ho aggiunto la quantità calcolata di ioduro di etile e ho fatto bollire a b. m. per sole 4 ore. Dopo questo tempo trattando con acqua si ottiene un abbondante precipitato di magnesia e si ha sviluppo di gas (etano) che indica quindi che il doppio scambio non è avvenuto.

La distillazione a vapor d'acqua difatti ridà l'indolo inalterato e nelle proporzioni impiegate; nè migliori risultati si ottengono in queste condizioni, sostituendo all'ioduro il bromuro di etile.

Rimane da provare quindi con catene ancora più lunghe, ed a questo proposito ricordo che la reazione di Wurtz applicata al magnesio nei composti di Grignard:

$$2C_nH_{2n+1}X + Mg = MgX_2 + C_nH_{2n+1} . C_nH_{2n+1},$$

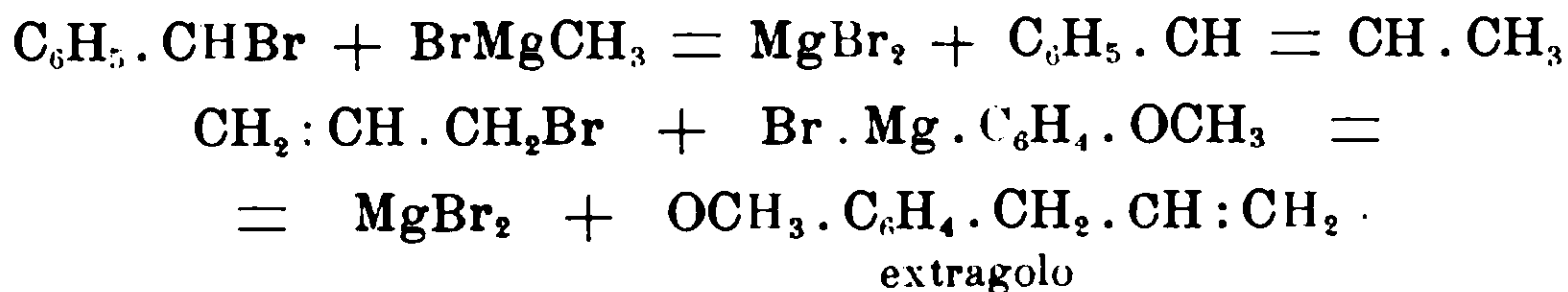
avviene solo in minima parte con i primi termini della serie degli alogeno-alchili; diventa la reazione principale invece con gli alchili a 6 atomi di carbonio e l'eliminazione della parte minerale avviene ancora più facilmente se si impiega un derivato non saturo [3]:

(1) Berichte, 20, 3415.
(2) Beilstein, ibid. pag. 224.
(3) Bulletin, *24*, 1156, 1903.

$$C_6H_5.CHBr + BrMgCH_3 = MgBr_2 + C_6H_5.CH = CH.CH_3$$

$$CH_2:CH.CH_2Br + Br.Mg.C_6H_4.OCH_3 =$$

$$= MgBr_2 + OCH_3.C_6H_4.CH_2.CH:CH_2 .$$

extragolo

Reazioni colorate di alcuni indoli — Durante la preparazione degli indoli descritti in questa nota, ho avuto occasione di osservare alcune reazioni colorate e formazione di precipitati per trattamento di un indolo con alcuni sali di metalli pesanti, reazioni che non mi risulta siano state osservate da altri.

Così una squametta di scatolo puro sciolta in due gocce di alcool etilico, dà per aggiunta di soluzione satura di nitrato mercuroso un precipitato giallo insolublle in acqua. Nelle stesse condizioni l'indolo dà un precipitato grigio-verdastro.

Inoltre, sempre nelle stesse condizioni, con nitrato mercurico lo scatolo dà un precipitato giallo-chiaro, con l'indolo grigio. Con cloruro mercurico, sia lo scatolo che l'indolo come pure l'α-metil-indolo dànno un precipitato bianco.

Continuo pure ad occuparmi di queste reazioni allo scopo di stabilire la natura dei precipitati e la sensibilità della reazione.

Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università, Agosto 1910.

Sintesi nel gruppo dell'indolo. Alchilindolilchetoni ed acidi indolici.

Nota II di BERNARDO ODDO e LUIGI SESSA.

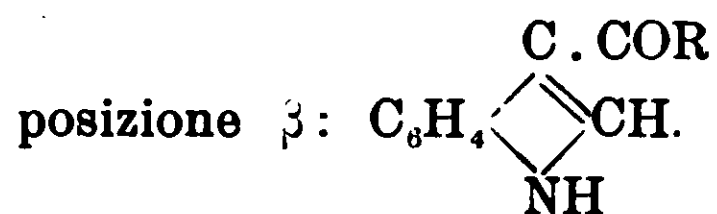
(*Giunta il 9 agosto 1910.*)

Nella nota precedente uno di noi (Oddo) ha mostrato che per azione degli alogenoalchili sull'iodiomagnesioindolo si arriva direttamente alla sintesi degli omologhi dell'indolo sostituiti in posizione β, ovvero in posizione N, assieme a tracce di derivati N-β, mentre finora non si erano potuti ottenere che per via indiretta. Si è fatto notare pure che l'eliminazione della parte minerale fra le due molecole C_8H_6NMgX e X-R, almeno per i primi termini, avviene però in assenza dell'etere etilico che è servito alla prepa-

razione del composto organo metallico, ed ancora più facilment con tracce di KCl che agisce da catalizzante.

Data la facilità con cui reagisce il derivato analogo del pirrolo con i cloruri acidi con formazione di α-acilderivati [1], era prevedibile che anche l'ioduro di magnesio-indolile dovesse condurre a composti chetonici. L'esperienza infatti ci ha mostrato che l'eliminazione della parte minerale con i cloruri d'acidi avviene anche in presenza di etere e a temperatura ordinaria.

La separazione dell'iodiocloruro di magnesio, in qualche caso, non avviene che dopo qualche istante, perchè si ha prima la formazione di un torbido che si discioglie, agitando, nell'etere; e solo continuando nell'aggiunta del cloruro d'acido si osserva un precipitato nel fondo del recipiente. Trattando con acqua si separano i composti chetonici, che ancora più che nei derivati alchilici, descritti nella nota precedente portano l'acile legato al carbonio in posizione β:

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C.COR \\ \\ NH \end{matrix} \rangle CH.$$

Anche in questo caso però coi cloruri acidi da noi impiegati siamo riusciti ad isolare assieme piccole quantità di prodotti bisostituiti, che come mostreremo nella parte sperimentale debbono ritenersi come N. β composti:

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C.COR \\ \\ N.COR \end{matrix} \rangle CH$$

Degli iadolalchilchetoni in letteratura si riscontrano descritti soltanto due termini, cioè il β.acetilindolo e l'N-β-acetilindolo; e sono stati preparati l'uno e l'altro, come diremo più largamente in seguito, per azione dell'anidride acetica sull'indolo o sull'acido α.indolcarbonico ad elevata temperatura e in tubi chiusi e con rendimenti scarsi.

Noi invece, pur avendo impiegato nelle singole reazioni non più di un grammo di indolo per volta siamo riusciti a preparare facilmente tutti i seguenti termini:

[1] B. Oddo, Berichte, XXXXIII pag. 1012 (1910), Gazz. chim. ital. 1910.

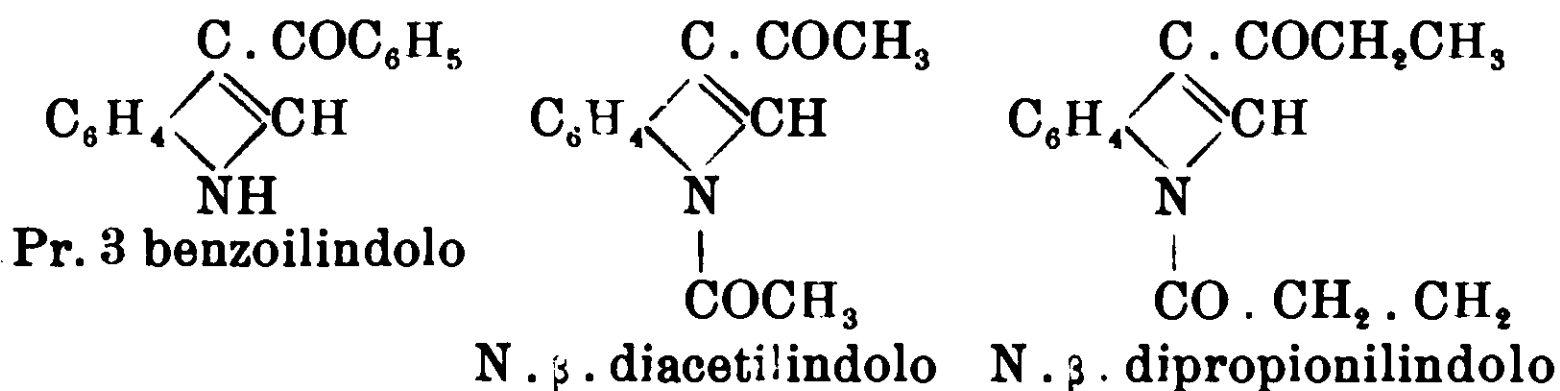
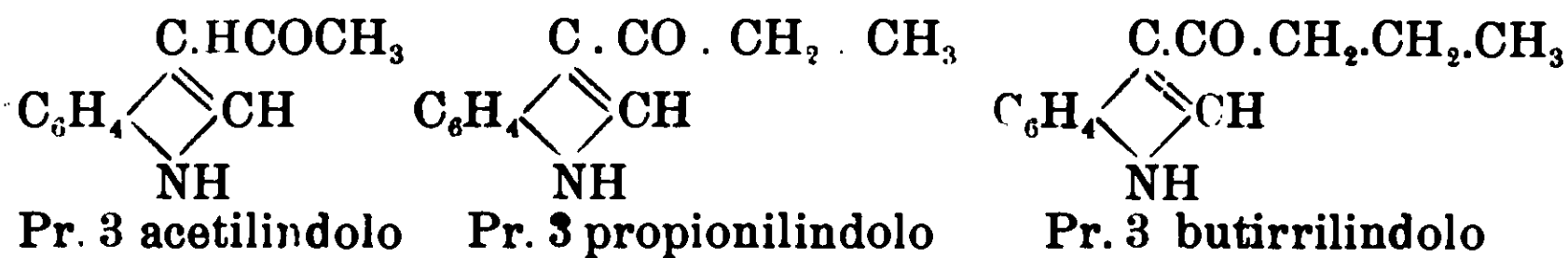
$$\begin{array}{c} C.HCOCH_3 \\ C_6H_4\langle\rangle CH \\ NH \end{array}$$
Pr. 3 acetilindolo

$$\begin{array}{c} C.CO.CH_2.CH_3 \\ C_6H_4\langle\rangle CH \\ NH \end{array}$$
Pr. 3 propionilindolo

$$\begin{array}{c} C.CO.CH_2.CH_2.CH_3 \\ C_6H_4\langle\rangle CH \\ NH \end{array}$$
Pr. 3 butirrilindolo

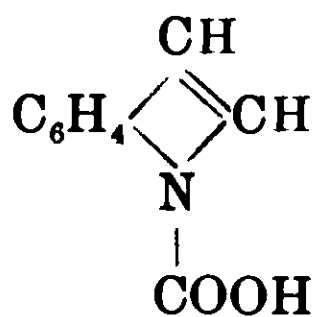
$$\begin{array}{c} C.COC_6H_5 \\ C_6H_4\langle\rangle CH \\ NH \end{array}$$
Pr. 3 benzoilindolo

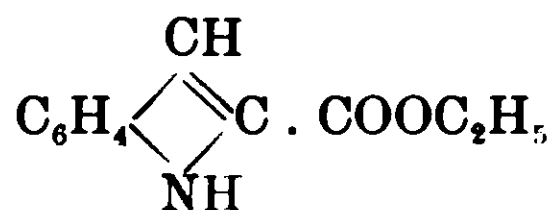
$$\begin{array}{c} C.COCH_3 \\ C_6H_4\langle\rangle CH \\ N \\ | \\ COCH_3 \end{array}$$
N . β . diacetilindolo

$$\begin{array}{c} C.COCH_2CH_3 \\ C_6H_4\langle\rangle CH \\ N \\ | \\ CO.CH_2.CH_2 \end{array}$$
N . β . dipropionilindolo

ed a studiarne la costituzione, sia dimostrando la funzione chetonica dell'ossigeno preparando l'idrazone e l'ossima, sia la posizione della catena al posto β per mezzo dell'ossidazione per fusione con potassa, che ci ha fornito sempre l'acido β-indolcarbonico.

Ciò vale a dimostrare quanta importanza abbia questo nuovo processo di sintesi per gli studi sull'indolo che hanno molta attinenza con i diversi prodotti naturali.

Per azione poi dell'anidride carbonica sull'ioduro di magnesio-indolile non abbiamo ottenuto, come era da aspettarsi, per analogia con le reazioni già descritte, l'acido β-indolcarbonico, bensì un altro acido abbastanza stabile col carbossile attaccato all'azoto:

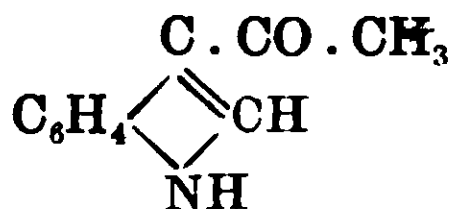
$$\begin{array}{c} CH \\ C_6H_4\langle\rangle CH \\ N \\ | \\ COOH \end{array}$$

Invece con l'ester etilico dell'acido clorocarbonico abbiamo ottenuto esclusivamente l'ester dell'acido α. indolcarbonico:

$$\begin{array}{c} CH \\ C_6H_4\langle\rangle C.COOC_2H_5 \\ NH \end{array}$$

che per ebollizione con alcali ci fornì l'acido corrispondente. E' questo l'unico caso che finora abbiamo riscontrato di sostituzione in posizione α per mezzo dell'alogeno magnesio-indolile. Cercheremo di dimostrare in altro lavoro se ciò sia da attribuirsi alla presenza dell'ossigeno etereo.

PARTE SPERIMENTALE.

I. — Cloruro di acetile e ioduro di magnesio indolile.

Sintesi del β. *acetilindolo* (β. indolilmetilchetone):

$$C_6H_4\langle C.CO.CH_3 \rangle CH \quad (NH)$$

La reazione fra il cloruro di acetile ed il composto alogeno-magnesiaco dell'indolo è molto energica: è bene quindi raffreddare e diluire il cloruro acido con etere anidro. Si forma un precipitato giallo che dopo dodici ore piglia una tinta rossa. Trattando con acqua alcalinizzata appena con bicarbonato di sodio, dall'estratto etereo, per concentrazione, si deposita una sostanza nella maggior parte cristallina, con tracce di sostanza oleosa. Dall'acqua bollente cristallizza in aghi bianco sporchi; fonde fra 120-160° e questo punto di fusione non varia nemmeno con una seconda cristallizzazione dallo stesso solvente. Cristallizzata invece dal benzolo si depositano subito per raffreddamento delle scaglie bianche a p. f. 189°, che rimane costante nelle successive cristallizzazioni.

E' poco solubile, anche a caldo, nell'acqua, nell'etere di petrolio e nel benzolo; si scioglie invece facilmente nell'alcool e dalle soluzioni alcooliche riprecipita per aggiunta di acqua.

E' solubile a caldo nella potassa e riprecipita inalterata per raffreddamento, come pure sublima indecomposta in piccole squamme.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,1441; CO_2 gr. 0,3986; H_2O gr. 0,0780.
Calcolato per $C_{10}H_9ON$: C. 75,48 H. 5,66; Trovato $^0/_0$ C. 75,69 H. 5,96.

Corrispondente quindi ad un C. acetilindolo e precisamente al β. acetilindolo, come ci hanno mostrato la formazione del picrato, già conosciuto [1], e l'ossidazione con potassa caustica che ci ha fornito l'acido β. indolcarbonico:

$$C_6H_4\langle C.COOH \rangle CH \quad (NH)$$

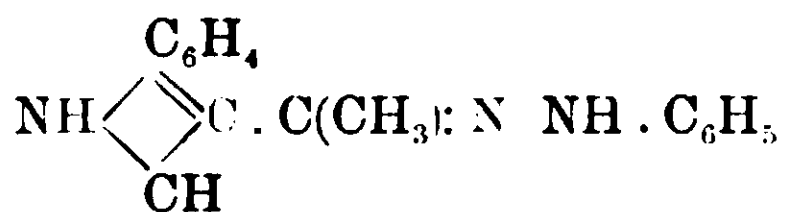
[1] Zatti: Gazz. chim. it. *18*, p. 406 (1888)

Il picrato l'abbiamo ottenuto aggiungendo ad una soluzione satura in benzolo bollente del chetone, una pure satura di acido picrico: si ottengono così dei cristalli aghiformi rossi che cristallizzati dalla benzina tendono al giallo aranciato. Rammolliscono a 172° e fondono completamente a 183°.

Fusione con potassa. — L'ossidazione venne fatta con potassa caustica, poichè come è noto, sia gli omologhi del pirrolo che che quelli dell'indolo, non danno cogli ossidanti ordinari gli acidi carbossilici corrispondenti. Così secondo Jackson ([1]) il metilchetone per ossidazione con permanganato di potassio dà acido acetil-o-amidobenzoico.

L'operazione venne condotta seguendo le indicazioni date da Zatti ([2]), per riscaldamento cioè di una parte del chetone con 20 parti di potassa in polvere in un piccolo crogiuolo d'argento. La massa fusa omogenea, dopo completo raffreddamento, venne trattata con acqua, acidificata con acido solforico diluito ed esaurita con etere. Dalla soluzione in etere acetico, dopo trattamento con nero animale, si separa diluendo con etere di petrolio una sostanza bianca cristallina, che fonde in tubo chiuso con decomposizione a 212° (p.di fus. dell'acido β-indolcarbonico 214°).

Fenilidrazone del β.acetilindolo.

$$NH\langle {C_6H_4 \atop CH} \rangle C . C(CH_3) : N \; NH . C_6H_5$$

Questo corpo, non ancora conosciuto, l'abbiamo ottenuto aggiungendo a gr. 0,75 di indolilmetilchetone disciolto in alcool diluito a caldo gr. 1,20 di acetato di fenilidrazina. Dopo aver riscaldato ad incipiente ebollizione per alcuni minuti, col raffreddamento si ottennero dei cristalli aghiformi, che ripresi per due volte con alcool acquoso in presenza di nero animale, si presentano di colore giallo chiaro a p. f. 118°.

Una determinazione di azoto diede i seguenti risultati:

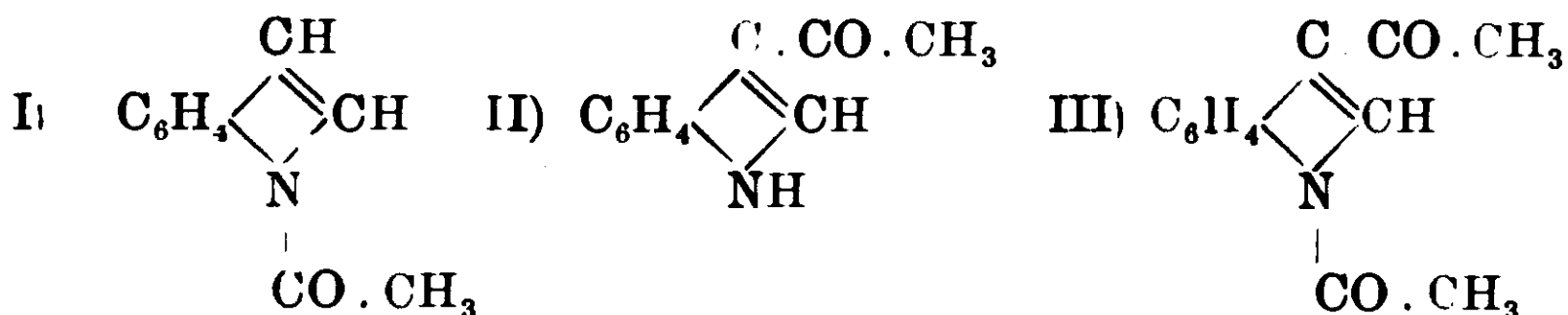
Sostanza impiegata gr. 0,1063: N cc. 16,4 a 15° e 712 mm. di mercurio.

([1]) Berichte XIV, 885.
([2]) Gazz. chim. ital., *19*, pag. 111 (1889).

Calcolato per $C_{16}H_{15}N_3$: N 16,86; trovato: °/₀ N 16,89.

Da queste esperienze risulta quindi che il composto acetilico formatosi a p. f. 189° corrisponde al β.indolilmetilchetone.

I derivati acetilici conosciuti dell'indolo sono l'n.acetilindolo [I] il β.acetilindolo [II] e l'n.β.diacetilindolo [III]:

$$\text{I)}\quad C_6H_4\langle\overset{CH}{\underset{\underset{CO.CH_3}{N}}{}}\rangle CH \qquad \text{II)}\quad C_6H_4\langle\overset{C.CO.CH_3}{\underset{NH}{}}\rangle CH \qquad \text{III)}\quad C_6H_4\langle\overset{C.CO.CH_3}{\underset{\underset{CO.CH_3}{N}}{}}\rangle CH$$

Gli ultimi due furono preparati per la prima volta da Baeyer [1] facendo reagire l'anidride acetica sull'indolo alla temperatura di 180.200°. Per l'acetilico diede un p.f. di 182-183°, per il diacetilico di 146° per nessuno dei due determinò però la posizione del gruppo sostituente. Zatti, in seguito [2], per azione dell'anidride acetica sull'acido α.indolcarbonico in tubi chiusi alla temperatura di 220° ottenne un composto monoacetilico ed un altro diacetilico, identici a quelli preparati da Baeyer. Fondendo il primo con potassa dimostrò che era il derivato β, ed idrolizzando l'altro trovò trattarsi dell'N.β composto.

Il fatto pertanto che nell'azione dell'anidride acetica sia sul l'indolo, che sull'acido α.indolcarbonico si forma anche un composto biacetilato, ci indusse a vedere se anche per azione del cloruro di acetile sull'ioduro di magnesio-indolile. si formasse un prodotto di tale natura.

Le nostre previsioni vennero difatti confermate, poichè dalla soluzione benzenica madre della cristallizzazione del β.acetilindolo per aggiunta di etere di petrolio si ottiene ancora un prodotto che fonde prima fra i 120-135°. Questo, ricristallizzato dal benzolo, dà ancora una piccola porzione di β.acetilindolo e per precipitazione con etere di petrolio un prodotto p. f. 146°. che rimane costante per ulteriori cristallizzazioni. Per assicurarci che si trattava veramente di un N.β.derivato, l'abbiamo fatto bollire con idrato potassico concentrato; e poi dopo avere acidificato con acido sol-

(1) Berichte 12. 1314.

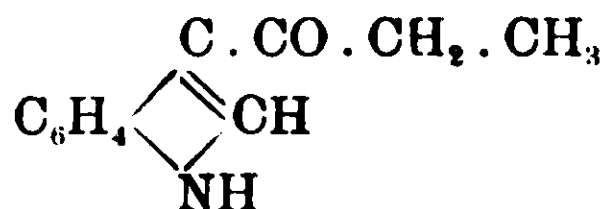
(2) Gazz. chim. ital., *18*, p. 496 (1888); *19*, p. 107. Vedi ancora *20* p. 84 e 561 (1890).

forico. l'estrazione con etere ci fornì dei piccoli cristalli che avevano il p. di f. del β.acetilindolo.

Nella reazione quindi col cloruro di acetile ed il composto alogeno-magnesiaco dell'indolo si forma in prevalenza il β.indolilmetilchetone ed in piccola quantità l'N.β.acetilindolo.

II. — **Cloruro di propionile e ioduro di magnesio indolile:**

Sintesi del β.propionilindolo (β.indoliletilchetone):

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C.CO.CH_2.CH_3 \\ \diagup \diagdown \\ \quad CH \\ \diagdown \diagup \\ NH \end{matrix}$$

L'operazione venne condotta come per il cloruro di acetile. Anche qui si ottiene in definitiva un precipitato giallo che passa poi al rosso col riposo di dodici ore. Trattato con acqua alcalinizzata appena con bicarbonato sodico. dall'estratto etereo per concentrazione cristallizza una sostanza senza un punto di fusione netto. Trattata con benzolo bollente in presenza di nero animale si ottengono invece dei bei cristalli con un p. f. costante di 157-158°. Tolta questa prima porzione (A), dalla benzina madre per trattamento con etere di petrolio precipita una piccola porzione che mantiene un p. f. di 128. 130° (B).

A. Sostanza a p. di f. 157-158°

Per potere stabilire anzitutto se si trattava di un C derivato, l'abbiamo fatto bollire con potassa concentrata per qualche tempo. Acidificando con acido solforico, dopo raffreddamento della soluzione, l'estrazione con etere ci ridiede la sostanza di prima inalterata.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

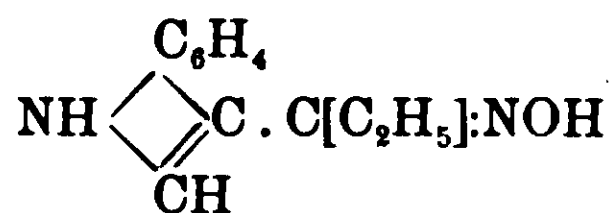
Sostanza impiegata gr. 0,1288: CO_2 gr. 0,3618; H_2O gr. 0,0718.

Calcolato per $C_{11}H_{11}ON$: C 76,38; H 6,40; Trovato: C 76,64; H 6,22.

Per potere infine dimostrare la posizione del gruppo sostituente l'abbiamo ossidato come il β.indolilmetilchetone con potassa fusa. L'operazione venne condotta nell'identico modo del caso precedente ed il prodotto dell'ossidazione è stato l'acido β.indolcarbonico, per cui il prodotto deve ritenersi come β.propionilindolo.

Questo corpo, non ancora conosciuto, è molto solubile anche a freddo nell'alcool, e l'acqua lo precipita dalle soluzioni alcooliche; è solubile in benzolo, pochissimo in etere di petrolio.

Ossima dell'indoliletilchetone:

$$NH \langle C_6H_4, CH \rangle C . C[C_2H_5]:NOH$$

Le proprietà chetoniche del nuovo corpo ci vennero ancora confermate dall'avere ottenuto un' ossima e un idrazone.

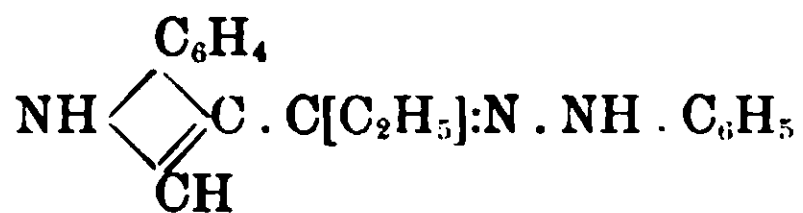
L'ossima l'abbiamo preparato per ebollizione in un apparecchio a ricadere di gr. 1 di β.propionilindolo in soluzione nell'alcool a 95° con una soluzione acquosa di cloridrato di idrossilammina in leggero eccesso, aggiungendo inoltre alla soluzione idroalcoolica la quantità teorica di carbonato sodico secco. Dopo l'ebollizione il liquido venne filtrato e si distillò la maggior parte dell'alcool. Aggiungendo dell'acqua si separa una sostanza bianca, cristallina che cristallizzata due volte dall'acqua bollente in presenza di poco alcool fonde a 120-122°.

Un'analisi di azoto ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,1194: Ncc. 15,9 alla temperatura di 10° e alla pressione di 719 mm.

Calcolato per $C_{11}H_{12}ON_2$: N 14,89; Trovato: N 15,20.

Fenilidrazone dell'indolilelilchetone:

$$NH \langle C_6H_4, CH \rangle C . C[C_2H_5]:N . NH . C_6H_5$$

Venne ottenuto analogamente all' idrazone del β.acetilindolo per aggiunta di acetato di fenilidrazina alla soluzione in alcool diluito del chetone. Dall'alcool acquoso, in presenza di nero animale, si ottiene cristallino e di colorito rosso. Fonde a 109-110°.

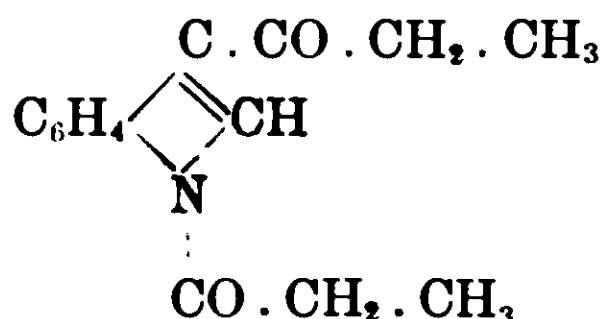
Sostanza gr. 0,1228: Ncc. 16,86 a 14° e 746 mm. di Hg.

Calcolato per $C_{17}H_{17}N_3$: N 15,97; trovato: N 15,88.

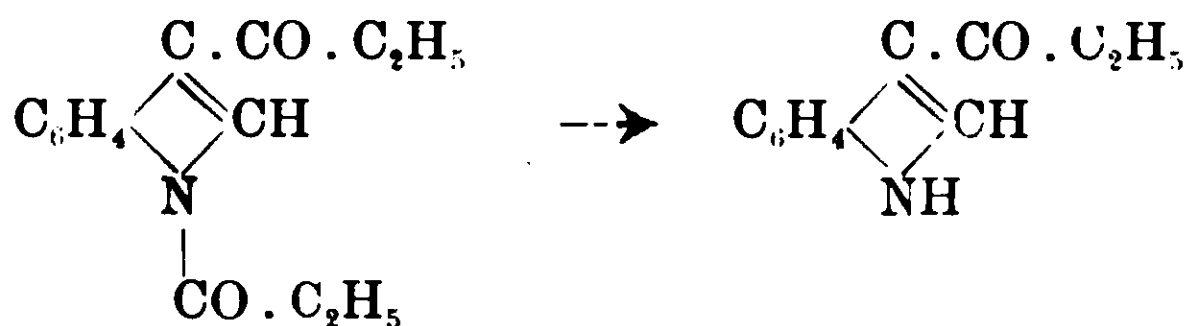
B. Sostanza a p. di fus. 128-130°.

Le identiche condizioni di reazione coll'ioduro di magnesio-indolile sia partendo dal cloruro di acetile che dal propionile, come

pure il metodo stesso di separazione di questo prodotto, fanno ritenere che anche in questo caso. molto probabilmente, la costituzione del composto debba essere quella di un bipropionilderivato e precisamente di un N.β.propionilindolo:

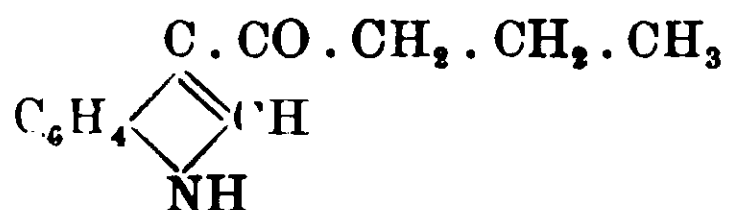
$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C . CO . CH_2 . CH_3 \\ \diagdown\!\!\!\diagup CH \\ N \\ | \\ CO . CH_2 . CH_3 \end{matrix}$$

Data la piccola quantità che se ne forma, non abbiamo potuto fare su di essa numerose esperienze. Ci siamo così limitati a vedere se conteneva un gruppo propionico attaccato all'azoto facendola bollire con soluzione di idrato potassico al 50 $^0/_0$. Dopo raffreddamento e acidificazione con acido solforico diluito l'estrazione con etere ci fornì dei piccoli cristalli che fondevano nettamente a 157°, cioè con lo stesso punto di fusione del β.propionilindolo.

Questo fatto dimostra quindi che si tratta effettivamente di un n. β.propionilindolo il quale per azione degli alcali si trasforma in β.propionilindolo:

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C . CO . C_2H_5 \\ CH \\ N \\ | \\ CO . C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4 \langle \begin{matrix} C . CO . C_2H_5 \\ CH \\ NH \end{matrix}$$

E' da notare che il rendimento in N.β.biderivato. sembra che diminuisca coll'aumentare della complessità della molecola dell'aichile, così nella preparazione del β.indolilpropilchetone e del β.indolilfenilchetone. di cui diremo fra poco, seguendo anche lo stesso metodo di separazione non siamo riusciti ad avere oltre i sudetti prodotti che delle tracce di altri che non ci hanno permesso di poter fare alcuna esperienza; nè impiegare quantità maggiori di indolo ci è stato possibile dato il prezzo elevato di questa sostanza.

III. — Cloruro di butirrile e ioduro di magnesio-indolile.

Sintesi del β.butirrilindolo. (β.indolilpropilohetone):

$$C_6H_4\langle \begin{matrix} C . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3 \\ CH \\ NH \end{matrix}$$

Operando come nei casi precedenti fino ad ottenere, col riposo, di 12 ore, l'eliminazione completa della parte minerale, invece di estrarre con etere il prodotto della reazione, abbiamo trovato più conveniente di distillare prima l'etere e poi di esaurire ripetutamente con acqua e alcool a caldo. Da queste soluzioni col raffreddamento si separa subito il β.butirrilindolo cristallino, bianco che purificato da acqua e alcool, fonde a 169°.

Resiste all'azione degli alcali anche bollenti; è molto solubile in alcool, meno in benzolo, pochissimo in etere di petrolio.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,1275: CO_2 gr. 0,3592. H_2O gr. 0,0801.
Calcolato per $C_{12}H_{13}ON$: C 76,96, 7,00; Trovato °/₀ C 76,84, H 6,98.

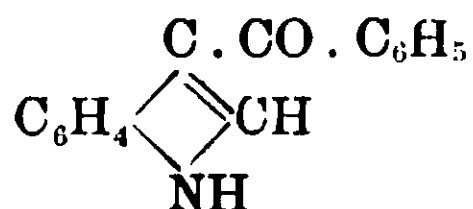
Fenilidrazone del β.butirrilindolo:

Venne ottenuto in modo analogo agli idrazoni degli alchilindolilchetoni precedenti. E' una sostanza cristallina e fonde a 107°.

Dato l'analogo svolgimento della reazione che con i cloruri precedenti, non abbiamo creduto necessario di operare l'ossidazione del C.butirrilindolo con potassa fusa per vedere la posizione del gruppo sostituente: esso deve evidentemente considerarsi come un β.derivato.

IV. Cloruro di benzoile e ioduro di magnesio indolile.

Sintesi del β.benzoilindolo (β.indolilfenilchetone):

$$C_6H_4\langle \begin{matrix} C . CO . C_6H_5 \\ CH \\ NH \end{matrix}$$

L'andamento della reazione col cloruro di benzoile si svolge come per i cloruri d'acidi alifatici, per quanto un po' energicamente. Conviene raffreddare bene il pallone con ghiaccio e diluire molto il cloruro con etere anidro aggiungendolo a goccia a goccia.

Si separa, come sempre, una sostanza gialla, ohe lasciata in riposo, passa al rosso. Il prodotto della reazione dopo averlo trattato con acqua, alcalinizzata con bicarbonato sodico, viene esaurito con etere. Distillato il solvente rimane una sostanza cristallina di colorito roseo che purificata dall'alcool diluito appena con acqua, fonde vicino a 170°. Le analisi non corrispondono però esattamente al β.benzoilindolo.

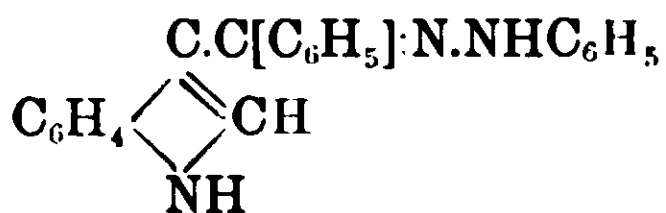
Gr. 0,1252 di sostanza diedero gr. 0,3704 di CO_2 e gr. 0,0614 di H_2O

Calcolato per $C_{15}H_{11}ON$: C 81,45; H 4,98; trovato: C 80,69; H 5,45.

Inoltre abbiamo osservato che facendo bollire il composto così ottenuto con idrato potassico al 50 % ed in presenza di poco alcool non si riottiene dell'indolo, il che dimostra trattarsi di un C derivato, ma non si ottiene il composto col p. f. che è aumentato fino a 227°. È molto probabile quindi che anche in questo caso, si siano formate anche piccole quantità di N.β.dibenzoilindolo, il quale per ebollizione con gli alcali si è trasformato nel β.derivato.

Ciò ci viene confermato dal fatto che il prodotto, ottenuto dopo trattamento con gli alcali, dà facilmente l'idrazone le cui analisi corrispondono per il β.indolilfenilchetone, ed inoltre ancora un derivato argentico.

Fenilidrazone del β.indolilfenilchetone:

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C.C[C_6H_5]:N.NHC_6H_5 \\ \rangle CH \\ NH \end{matrix}$$

L'abbiamo ottenuto aggiungendo alla soluzione alcoolica del chetone l'acetato di fenilidrazina disciolto in acqua. Dopo avere riscaldato ad incipiente ebollizione per qualche minuto, col raffreddamento si ottiene un deposito cristallino giallo che, cristallizzato da alcool ed acqua, fonde a 192-94°.

Sostanza impiegata gr. 0.1265: N cc. 15,30 a 23° e 754 mm. di mercurio.

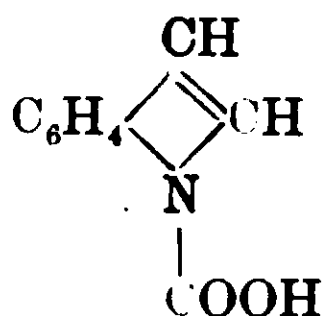
Calcolato per $C_{21}H_{17}N_3$: N 13,51; trovato: N 13,53.

Il derivato argentico dei β.indolilpropilchetone si forma aggiungendo, alla sua soluzione acquosa-alcoolica bollente, prima del nitrato di argento in soluzione concentrata e poi una goccia di ammoniaca. Si ottiene così un precipitato solubile in eccesso di ammoniaca.

Noi continueremo queste sintesi con l'ioduro di magnesio-in-dolile e non tralasceremo di tentare l'isolamento dei N.β.derivati quando ci sarà possibile di operare con qualche grammo in più di indolo.

V. Anidride carbonica e ioduro di magnesio indolile.

Sintesi dell'acido N.indolcarbonico:

$$C_6H_4 \langle \overset{CH}{\underset{\underset{\underset{COOH}{|}}{N}}{\diamond}} \rangle CH$$

Preparato il derivato organo-magnesiaco dell'indolo in soluzione nell'etere anidro, abbiamo fatto passare una corrente di anidride carbonica prima a freddo, poi riscaldando a b. m. Terminato l'assorbimento. dopo avere scomposto con ghiaccio ed acidificato con acido solforico diluito e freddo, si ottiene uua sostanza cristallina giallastra che ha le proprietà di un acido: si discioglie negli alcali e riprecipita con gli acidi. Fonde a 106° con sviluppo di anidride carbonica. E' poco solubile a freddo in acqua; solubile in etere, alcool. benzolo ed etere di petrolio, ma da tutti questi solventi non si deposita che per completa evaporazione del solvente stesso.

Per purificarlo l'abbiamo disciolto in carbonato sodico, e poi dopo filtrazione, si è riprecipitato con acido solforico diluito e freddo. Ripetendo questa operazione per alcune volte e lavando sempre con acqua, si ottiene un prodotto a p. f. 108°; in acqua bollente dà sviluppo di anidride carbonica e col raffreddamento si separano delle scagliette di indolo. La sua soluzione acquosa e fredda dà con cloruro di bario ed acetato di piombo dei precipitati bianchi.

Abbiamo tentato di ottenere qualcuno di questi sali in quantità tali da poterli analizzare, preparandone prima il sale d'ammonio per evaporazione nel vuoto della soluzione dell'acido in ammoniaca. Questa però lo idrolizza e non si ottiene quindi che dell'indolo e del carbonato ammonico.

Tutto questo comportamento non lascia dubbio tuttavia trat-

tarsi di un composto in cui il carbossile è attaccato all'azoto e la sua formazione va espressa secondo l'equazione:

$$CH\langle^{C_6H_4}_{CH}\rangle N.MgI + O = C = O = CH\langle^{C_6H_4}_{CH}\rangle N - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OMgI \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH\langle^{C_6H_4}_{CH}\rangle N - COOH$$

Questo acido non era ancora sconosciuto. Sono invece conosciuti i due acidi α e β.indolcarbonico; il primo è stato ottenuto per la prima volta da E. Fischer (¹) riscaldando a 195-200° con $ZnCl_2$ l'idrazone dell'etere piruvico o meglio ancora di uno dei suoi esteri: fonde a 203° e riscaldato con acqua all'ebollizione non ridà indolo; il secondo fu ottenuto da Ciamician e Zatti (²) fondendo lo scatolo con potassa caustica. E' meno stabile dell'acido α e si dècompone già per ebollizione con acqua; fonde però in tubetto chiuso a 218°. Siccome quest'ultimo è stato pure ottenuto da Zatti e Ferrantini (³) facendo passare una corrente di CO_2 sul sodio indolo alla temperatura prima di 230° e poi di 300°, abbiamo voluto vedere se anche nel nostro caso, innalzando la temperatura, potesse avvenire la trasposizione del carbossile dall'azoto al carbonio. Lavorando sempre con non più di un gr. di indolo, in un primo tentativo abbiamo sostituito all'etere etilico il toluene anidro, ma il prodotto ottenuto è stato sempre l'acido N.indolcarbonico, assieme a dell'indolo ripristinatosi in maggiore quantità. In un altro tentativo, abbiamo adoperato come solvente le porzioni del petrolio che distillano fra 250° 300°. Nella reazione si sviluppano abbondanti vapori bianchi e si ottiene una massa pastosa nerastra, nella quale non siamo riusciti a separare alcun prodotto a funzione acida. Nè migliori risultati si sono ottenuti operando in assenza di solvente, cioè direttamente sull'ioduro di magnesio-indolile riscaldato da 230° fino a 300°.

Data pertanto la facilità con cui si ottiene l'acido α.pirrolcar-

(¹) Berichte, *19*, 1563 (1886); Annalen 236, p. 141 (1886).
(²) Berichte, *21*, 1933 (1888).
(³) Gazz. chim. it. 20, pag. 707 (1890).

bonico partendo dal derivato alogeno-magnesiaco corrispondente, è da supporre che nel caso dell'indolo il carbossile si attacchi costantemente all'azoto.

VI. Ester etilico dell'acido clorocarbonico e ioduro di magnesio-indolile.

Sintesi dell'ester etilico dell'acido α.indolcarbonico.

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix}\rangle C . CO_2C_2H_5$$

L'ester etilico dell'acido clorocarbonico venne aggiunto a poco a poco e diluito con etere anidro sull'ioduro di magnesio indolile disciolto anch'esso in etere. La reazione è energica solo da principio: si ha formazione di leggero precipitato rosso, che subito dopo si discioglie per riprecipitare dopo qualche tempo. Dopo aver riscaldato a b. m. per un'ora circa, trattato il prodotto con acqua ed estratto con etere, per evaporazione del solvente si ottengono dei cristalli aghiformi di colore giallastro. Asciugati per bene su mattone poroso, e poi cristallizzati dall'alcool si ottengono bianchi e a p. di fus. 107°. Una seconda cristallizzazione da etere di petrolio lasciò il p. f. invariato.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza imp. gr. 0,1027: CO_2 gr. 0,2628; H_2O gr. 0,0563.

Calcolato per $C_{11}H_{11}O_2N$: C 69,81; H 5,83; trovato: C 69,79; H 6,08.

La formola grezza $C_{11}H_{11}O_2N$ corrisponde all'ester etilico non ancora conosciuto di un acido indolcarbonico.

Per dimostrare la posizione del gruppo sostituente l'abbiamo fatto bollire per parecchio tempo con potassa concentrata. Dopo raffreddamento e acidificazione con acido solforico, l'estrazione con etere ci fornì una sostanza cristallina rosea che si scioglie nei carbonati alcalini e riprecipita con gli acidi. Fonde a 199-200° con decomposizione e dà un liquido rosso. E' difficilmente solubile in acqua e benzolo anche a caldo, si scioglie invece facilmente in etere ed alcool.

Questi caratteri corrispondono a quelli dell'acido α.indolcarbonico e il nuovo corpo deve quindi considerarsi come il suo

ester etilico. Esso è molto solubile, specialmente a caldo, in alcool, etere, benzolo; meno solubile in etere di petrolio.

Nel seguente specchietto riuniamo i caratteri fisici dei prodotti ottenuti da noi per mezzo dell'ioduro di magnesio indolile, dei quali, come abbiamo detto avanti solo il β-acetilindolo e l'N.β. diacetilindolo erano conosciuti. Riportiamo inoltre i p. di f. dei nuovi idrazoni preparati.

	P. f.	Fenilidrazone
β-Acetilindolo	189°	118°
N-β-diacetilindolo	146°	—
β-propionilindolo	157°.58	109°.10
N.β-Dipropionilindolo	128°,30	
β-Butirrilindolo	169°	107°
β-Benzoilindolo	227°	192-194°
Ester etilico dell'ac. α-indolcarbonico .	107°	—
Acido N.indolcarbonico	108°	—

Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università, agosto 1910.

Sintesi nel gruppo del pirrolo. Dipirroile e suoi derivati.

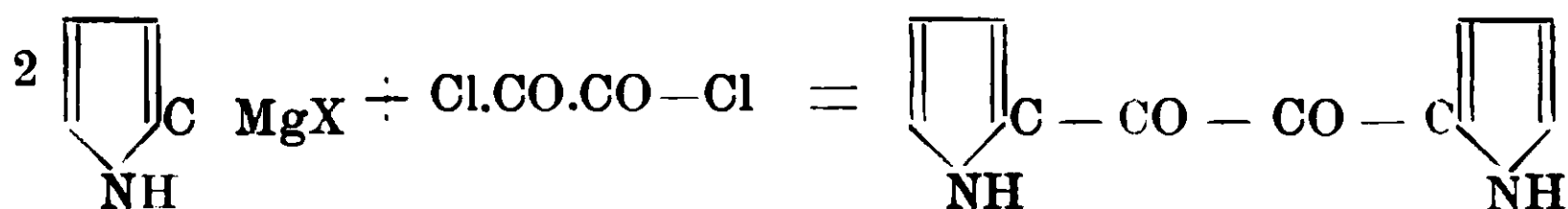
Nota III di BERNARDO ODDO.

(Giunta il 9 agosto 1910).

La facile formazione di prodotti a funzionalità chetonica per mezzo dell'ioduro di magnesio-pirrile e dei cloruri degli acidi monocarbossilici (¹) mi hanno indotto a studiare il comportamento dei cloruri degli acidi bibasici che dovevano condurre agli α. β. γ, ecc., dichetoni a nucleo pirrolico, prodotti di cui nessuno era conosciuto finora in letteratura e certamente importanti per le nuove vie sintetiche che avrebbero aperto nel gruppo del pirrolo.

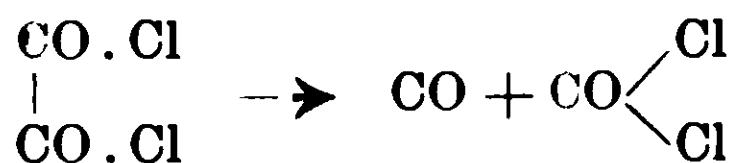
(¹) B. Oddo, Berichte Deutschem Chem. Ges. XXXXVI, 1012 (1910) e Gazz. chim. it. 1910.

Per azione infatti del cloruro di ossalile ho ottenuto con molta facilità il dipirril-α-α-dichetone che chiamerò anche dipirroile per analogia col dibenzoile, la cui formazione si deve alla reazione tra due molecole di alogeno-magnesio-pirrile ed una di cloruro acido:

$$2\ C_4H_3(NH)C\ MgX + Cl.CO.CO-Cl = C_4H_3(NH)C - CO - CO - C(NH)C_4H_3$$

Anche col cloruro di malonile e con quello di succinile ho ottenuto facilmente i termini superiori, prodotti ben cristallizzati che descriverò in altra memoria.

Questa reazione quindi sembra di indole generale, e risulta tanto più importante, perchè recentemente per azione del cloruro di malonile sui comuni composti di Grignard (l'ioduro di magnesio metile) non si è riusciti ad isolare alcun prodotto [1] nè chetonico nè a funzionalità alcoolica, com'era più facilmente da aspettarsi, dato il comportamento delle combinazioni organo-magnesiache con i cloruri di acidi monobasici, che conducono ad alcooli terziari.

Inoltre è da notare che non è stato possibile finora ottenere degli ortodichetoni aromatici, o rispettivamente i cloruri degli α. chetoacidi, impiegando il cloruro di ossalile e servendosi delle reazioni di Friedel e Craft; perchè questo cloruro acido viene decomposto quantitativamente dal cloruro di alluminio in ossido di carbonio e fosgene:

$$\begin{array}{c} CO.Cl \\ | \\ CO.Cl \end{array} \longrightarrow CO + CO\begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{array}$$

per cui si ottengono derivati del cloruro di carbonile. Così partendo dal benzolo si forma benzofenone e cloruro di benzoile [2].

Il comportamento del tutto normale che esso mostra invece coll'ioduro di magnesio-pirrile viene perciò a costituire il primo esempio di sintesi di dichetoni a partire da un cloruro di acido bibasico.

[1] J. Lemaire, Rec. Trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique XXXIX, (1910).

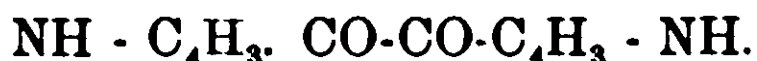
[2] Berichte 41, 3553 (1908).

In questa nota oltre al dipirroile, descrivo alcuni suoi derivati quali l'osazone, il derivato argentico ed una dipirrilchinossalina, che assieme ai prodotti ottenuti dall'ossidazione, mi hanno confermato la costituzione assegnata al nuovo dichetone.

PARTE SPERIMENTALE

(in collaborazione con GEROLAMO ANDÒ)

Sintesi del dipirroile. (*α - α - dipirriletandione*)

$$NH - C_4H_3. CO\text{-}CO\text{-}C_4H_3 - NH.$$

Il cloruro di ossalile necessario per questa sintesi l'abbiamo ottenuto per azione del pentacloruro di fosforo sull'acido ossalico anidro, seguendo le indicazioni date recentemente da H. Standiger. [1] Bolliva a 64° e si conserva bene in boccette colorate e paraffinate. Con l'ioduro di magnesio pirrile reagisce violentemente ed è necessario quindi raffreddare con miscuglio frigorifero e diluire, sia il cloruro di ossalile (gr. 3.2) sia l'iodio magnesio pirrolo (ottenuto da gr. 1.2 di Mg.; gr. 8 di C_2H_5I e gr. 3.5 di C_4H_5N) con etere anidro. Fin dalle prime aggiunte del cloruro acido si nota la formazione di una colorazione bruna e come prodotto ultimo si ottiene una massa densa.

Lasciata in riposo per dodici ore, viene trattata con ghiaccio, aggiungendo nello stesso tempo poche gocce di soluzione di bicarbonato sodico per scomporre quel po' di cloruro d'acido che non ha reagito. In seguito estraendo ripetutamente con acqua si ottiene un prodotto ben cristallizzato: nelle prime porzioni verde-sporco, ma nelle successive di un bel colore giallo pallido. Costituiscono però un unico prodotto, e quest'ultimo colore rimane facendolo cristallizzare dall'acqua in presenza di nero animale. Fonde a 199°,5-200°.

Sostanza impiegata gr. 0,1571: CO_2 gr. 0 3681; H_2O gr. 0,0615.
Sostanza impiegata gr. 0,1450: N cc. 19.41 (24°, 756 mm.).
Calcolato per $C_{10}H_8O_2N_2$: C 63,83; H 4.26; N 14 89.
Trovato %: C 63,88; H 4,34; N 14,93.

La formola grezza $C^{10}H^8O^2N^2$ corrisponde al dipirroile, ed essa ci venne anche confermata dalle determinazioni del peso moleco-

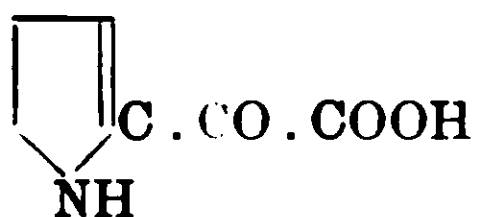
[1] Berichte **41**, 3563 (1908).

lare fatta crioscopicamente, impiegando come solvente l'acido acetico:

	C	Δ	P. M. Trovato	P. M. Calcolato
gr.	0.97	0,232	163	188
»	1.08	0,237	177	

Essendo la sostanza poco solubile a freddo in acido acetico abbiamo dovuto limitare le determinazioni a queste due concentrazioni soltanto, che corrispondono del resto abbastanza bene al teorico.

Il nuovo composto presenta inoltre la proprietà di un dichetone, come anche il comportamento di un prodotto a nucleo pirrolico. Così ha fornito un osazone, una chinossalina, un derivato argentico, ed inoltre per ossidazione con permanganato potassico ha dato dell'acido α.chetocarbopirrolico:

$$C_4H_3NH \cdot C.CO.COOH$$

Fornisce ancora un diossima, ma su questo ci ripromettiamo di tornare quanto prima, perchè è nostro intento di fare uno studio completo di confronto fra il dipirroile e il dibenzoile, del quale ultimo, come è noto, si conoscono tre diossime stereoisomere.

Il dipirroile non dà la reazione di Bamberger [1], secondo la quale gli α.dichetoni aromatici disciolti in alcool, per aggiunta di potassa formano una colorazione che va dal rosso cupo al nero violetto, la quale scompare agitando all'aria e ricompare riscaldando per aggiunta di nuovo alcali.

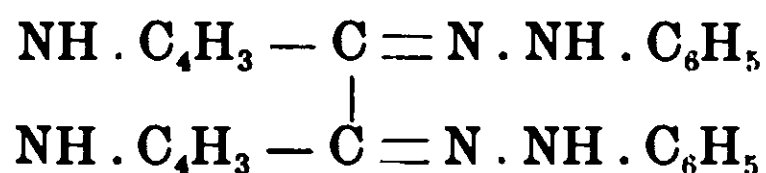
Tuttavia, come lo stesso Bamberger fa osservare, un risultato, negativo non può considerarsi sempre come dimostrativo contro la posizione orto dei due carbonili, potendo avvenire ad es. che

[1] Berichte 18, pag. 865 (1885). Sulla colorazione violetta che fornisce il dibenzoile quando si tratta con potassa alcoolica Vedi: Laurent, Annalen *17*, 21 (1896); Scholl: Berichte 32,1809 (1899); Libermann e Homeyer: Berichte 12, 1975 (1879); Bamberger *17*, 45 (1844); Graebe e Jouillard: Berichte *21*, 2003 (1888); Hantzsch e Glower: Berichte *40*, 1519 (1907).

per azione della potassa alcoolica, si decomponga con rottura del legame orto fra i carbonili.

A questo scopo abbiamo fatto bollire a lungo la soluzione in alcool assoluto del dipirroile, dopo aggiunta di potassa in polvere, ma anche in questo caso, dopo acidificazione con acido solforico diluito ed estrazione con etere si è riottenuto il dichetone inalterato.

Ozazone del dipirroile:

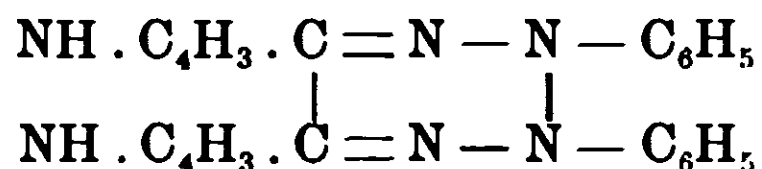
$$\begin{array}{l} NH.C_4H_3 - C = N.NH.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ NH.C_4H_3 - C = N.NH.C_6H_5 \end{array}$$

Si forma aggiungendo alla soluzione del dichetone in ac. acetico, diluito appena con acqua ed a caldo, acetato di fenilidrazina nel rapporto di una molecola del primo per tre del secondo. Mantenendo prima, ad incipiente ebollizione per circa mezz'ora, in seguito col raffreddamento si ottengono dei bei cristalli riuniti a ciuffo.. Purificati dall'acqua e alcool fondono a 146° e corrispondono all'analisi alla molecola di un diidrazone:

Sostanza impiegata gr. 0,1118: N cc. 22,7 a 12° e 716 mm. di mercurio.

Calcolato per $C_{22}H_{20}N_6$: N 22.82; trovato: 22,85.

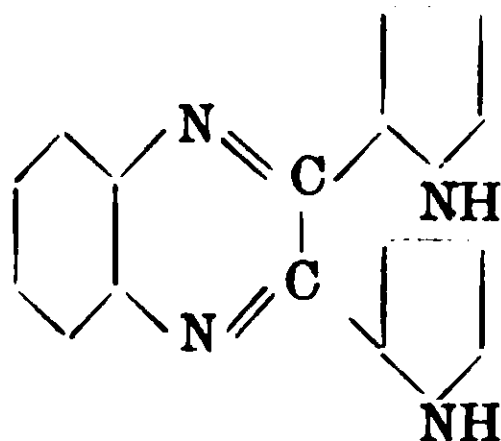
Il dipirrilosazone è colorato in giallo rosso. E' solubile in alcool meno in benzolo ed etere di petrolio; cristallizzato da quest'ultimo solvente si ottengono dei bei aghi, alcuni abbastanza lunghi, intrecciantesi tra di loro.

Riscaldato con alcool e cloruro ferrico ed estraendo poi con etere, questo si colora appena in rosso bruno, probabilmente in seguito alla formazione di prodotti d'ossidazione, gli azotetrazoni:

$$\begin{array}{l} NH.C_4H_3.C = N - N - C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad |\qquad\quad | \\ NH.C_4H_3.C = N - N - C_6H_5 \end{array}$$

Questa reazione degli osazoni viene data infatti [1] dai dichetoni, o a radicali tutti e due alifatici, o a radicali misti e aromatici. Non viene data però dal benzilosazone, dalla tartrazina, dall'osazone dell'acido acetilgliossilico e dall'osazone dell'ac. diossitartarico.

[1] Berichte, *21*, 2752 (1888); Annalen, *297*, 110 (1897).

Azione dell'ortofenilendiammina sul dipirroile.

Dipirrilchinossalina :

Per ottenere la eondensazione del dipirrile con l'ortofenilendiamina. che caratterizza, come è noto, i dichetoni, oome le chetoaldeidi e le dialdeidi, alla soluzione a caldo in acido acetico del dipirrile (gr. 0.57) abbiamo aggiunto del cloridrato di o-fenilendiammina (gr. 0,77) disciolto in poca acqua.

Dopo avere riscaldato, ad incipiente ebollizione per circa mez-z'ora, la soluzione da ros a diventa bruna, e col raffreddamento ed aggiunta di acqua precipita la base.

Cristallizzata dall'alcool acquoso. in presenza di nero animale, dà dei bellissimi cristalli geminati, colorati in giallo cromo. Fondono a 158°.

Una determinazione di azoto ci ha fornito dei numeri corrispondenti per la formula della dipirrilchinossalina :

Sostanza impiegata gr. 0.1012 : N cc. 19,22 a 13° e 736 mm. di pressione

Calcolato per $C_{16}H_{12}N_4$: N 21.59 ; trovato %: N 21,71.

Questo nuovo prodotto dà inoltre le reazioni generali delle chinossaline.

Infatti una minima quantità per aggiunta di acido cloridrico concentrato dà una bellissima colorazione intensa viola; questa reazione è di estrema sensibilità. Inoltre la soluzione in acido cloridrico concentrato della dipirrilchinossalina. trattata con cloruro di platino, si decolora prima, dando poi un precipitato rosso ; analogamente si comporta con acido ossalico e cloruro mercurico ; si ottiene rispettivamente un ossalato ed un cloro-mercurato colorati tutti e due in rosso.

Derivato argentico del dipirroile.

$AgN . C_4H_3 . CO . CO . C_4H_3NAg$

L'abbiamo ottenuto aggiungendo alla soluzione bollente, in acqua e poco alcool, del dichetone, del nitrato di argento in soluzione concentrata, ed una o due gocce di ammoniaca. Si forma un abbondante precipitato giallo che, dopo averlo purificato per ripetuti lavaggi con acqua, all'analisi diede dei risultati che concordano con la formola suddetta.

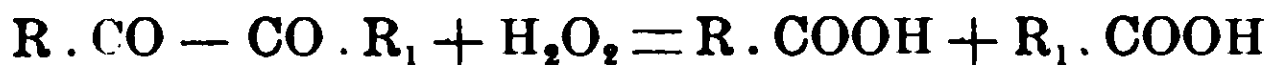
Sostanza impiegata gr. 0,1362: Ag. gr. 0,0730

Calcolato per $C_{10}H_6O_2N_2Ag$. 53,71 ; trovato % Ag . 53,59.

La formazione del derivato argentico dimostra ancora una volta, che i due carbonili coi nuclei pirrolici non sono legati per mezzo dell'azoto ma con uno dei carboni del nucleo tetrolico « C_4H_4 »

Ossidazione del dipirroile.

Secondo Hollemman [1] l'acqua ossigenata al 30 % decompone gli α.dichetoni e gli 1.2. chinoni secondo lo schema:

$$R . CO - CO . R_1 + H_2O_2 = R . COOH + R_1 . COOH$$

L'ossidazione che avviene quantitativamente col diacetile, non lo è più col benzile, il quale sospeso in poco acido acetico viene ossidato dall'acqua ossigenata al 30 % in ac. benzoico e in un olio giallo (Perkin).

Non avendo a disposizione dell'acqua ossigenata di tale concentrazione, abbiamo ossidato il dipirroile con permanganato di potassio per vedere se analogamente all'α-acetilpirrolo [2] e all'α. butirrilpirrolo [3] si fosse potuto arrivare all'acido chetocarbonico

L'operazione condotta in modo analogo ai due citati casi ci fornì infatti un prodotto cristallino in piccoli aghi che fonde con rigonfiamento della massa fra 80-84°. E' solubile negli idrati e nei carbonati alcalini e riprecipita con gli acidi in seguito a concentrazione della soluzione.

Asciugati nel vuoto e poi cristallizzati dal benzolo bollente, in

(1) Recuil des travaux chimique des Pais Bas. 23,170, (1904)
(2) Ciamician e Dennstedt: Gazz. chim. it., 15, p. 9 (1885)
(3) B. Oddo Berichte XXXXIII, 1012 (1910).

presenza di aero animale, fondono con decomposizione a 115°,5 (p. di fus. dell'ac. chetopirrolico. 113-115°).

Nel continuare lo studio, sotto aspetti diversi del dipirroile, e dei prodotti, di già da noi ottenuti, per azione dell'iodio-magnesio pirrolo sui cloruri di malonile e di succinile, ci ripromettiamo anche di arrivare agli α-β-γ-chetoacidi a nucleo pirrolico, come anche ai loro cloruri; mentre estenderemo queste reazioni all'iodiomagnesioindolo descritto da uno di noi (Oddo) in una delle note precedenti.

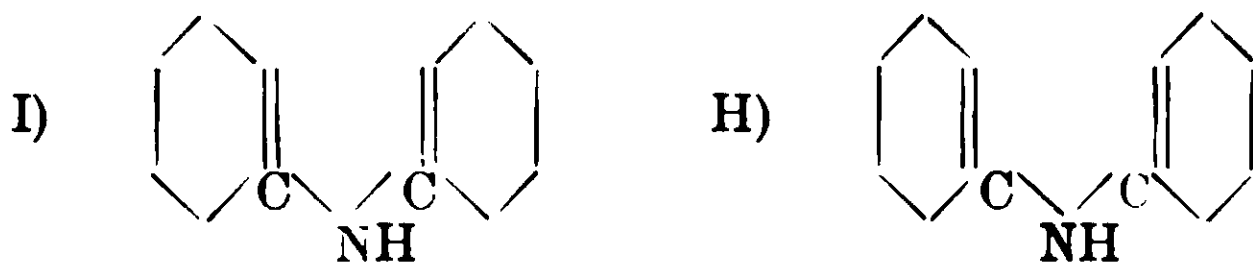
Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università, agosto 1910.

Trasposizione nei composti organo-magnesiaci.

Nota I di BERNARDO ODDO.

(Giunta il 9 agosto 1910).

I risultati ottenuti col composto alogenomagnesiaco del pirrolo e dell'indolo, il primo dei quali conduce esclusivamente a derivati al carbonio in posizione α, mentre il secondo più specialmente in β, raramente all'azoto ed eccezionalmente al carbonio in posizione α, mi hanno indotto a vedere se fosse possibile di provocare delle trasposizioni in composti in cui il radicale-MgX si trovasse prima legato certamente ad un atomo di azoto. Ho scelto a questo scopo il carbazolo (I) per l'analogia di costituzione che ha con i sudetti composti, e la difenilamina (II):

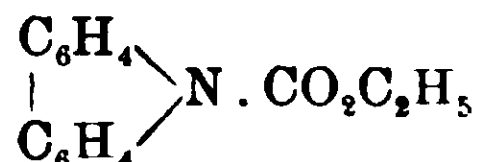
I) C C NH   II) C C NH

nei quali l'azoto imidico si trova unito a due atomi di carbonio quaternari, e nel carbazolo anche gli atomi di carbonio β del nucleo pirrolico sono tutti e due esenti di idrogeno.

In tutti e due i casi ho raggiunto l'intento; ho esteso perciò le ricerche ad altre sostanze, ed in questa memoria esporrò pure i risultati ottenuti con i fenoli.

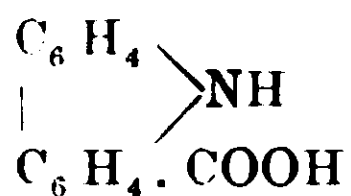
Il carbazolo infatti per azione dei composti di Grignard dà facilmente origine ad un prodotto della formola:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \!\!> N \,.\, MgI \,.\, O\,(C_2H_5)_2$$

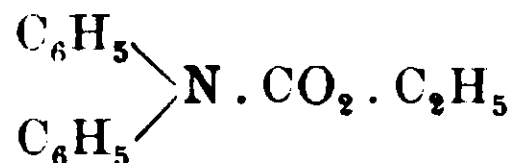
che ho potuto isolare ed analizzare. Che il gruppo magnesiaco vi si trovi legato all'azoto risulta da parecchi fatti concordanti, e cioè che per azione dell'anidride carbonica operando in soluzione eterea, dà un acido instabile, che non si riesce a purificare; per azione dell'ester clorocarbonico l'uretano corrispondente stabile:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \!\!> N \,.\, CO_2C_2H_5$$

che non era ancora conosciuto, e per azione infine dei cloruri di acetile e di benzoile i corrispondenti n.acetil ed n-benzoilcarbazoli, del tutto identici a quelli già noti.

Ma se in questo composto organo-magnesiaco, si elimina il solvente ed alia temperatura di circa 250-270° vi si fa passare una corrente di anidride carbonica secca, si ottiene un acido stabile monocarbossilico:

$$\begin{array}{l} C_6\,H_4 \\ | \\ C_6\,H_4\,.\,COOH \end{array} \!\!> NH$$

cioè con un gruppo acido legato ad uno dei due nuclei aromatici.

Similmente si comporta la difenilammina: in soluzione eterea con i composti organo-magnesiaci dà esclusivamente l'azomagnesio derivato, e così l'anidride carbonica non conduce ad un acido stabile e l'ester clorocarbonico fornisce facilmente il corrispondente uretano:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \!\!> N \,.\, CO_2 \,.\, C_2H_5$$

Se si provoca invece l'assorbimento dell'anidride carbonica in assenza di solventi ed a temperatura elevata, si ottiene un acido stabile [1]:

[1] Le esperienze relative sia al carbazolo che alla difenilammina sono state da me rese note fin dall'anno scorso al VII Congresso di chimica applicata tenutosi a Londra.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4.COOH \end{matrix} \Big\rangle NH$$

Per la difenilammina si può dire quindi che avviene quanto hanno mostrato J. Houben e suoi collaboratori (1), specialmente nel passato anno, con le alchilaniline i cui carbamminati si prestano per la preparazione degli aminoacidi.

E prima di andare avanti farò ancora una volta notare un altro fatto che presenta non poco interesse.

Ho mostrato nello studio dei composti organo-magnesiaci dell'indolo come riesca più facile sostituire al gruppo-MgX un'acile anzichè un alchile. Altrettanto ho constatato coll'iodiomagnesiocarbazolo: mentre la formazione dell'acetile e del benzoilderivato. per azione diretta dell'anidride acetica e benzoica sul carbazolo. si erano potuti ottenere solo difficilmente, per mezzo dei suddetti composti organo-magnesiaci, li ho potuto preparare servendomi dei cloruri acidi colla più grande facilità. in soluzione eterea e con rendimento quasi teorico. Impiegando invece gli ioduri alchilici nelle medesime condizioni la sostituzione non avviene o stenta di molto. Sembra quindi, che l'azione dei cloruri acidi venga favorita dal doppio legame fra ossigeno e carbonio, per cui in un primo tempo si ottengono dei prodotti di addizione, e solo in secondo tempo si ha eliminazione della parte minerale e l'unione dei due residui organici:

$$a)\ R=N-MgJ + O=C\begin{matrix} Cl \\ R_1 \end{matrix} = R=N-C\begin{matrix} Cl \\ -OmgJ \\ R_1 \end{matrix}$$

$$b)\ R=N-C\begin{matrix} Cl \\ -OMgJ \\ R \end{matrix} = MgJCl + R=N.CO.R_1$$

(R_1 indica il residuo idrocarbonato del carbazolo).

Coi fenoli è noto che G. Oddo ed E. Mameli (2) hanno dimostrato che la reazione di Kolbe (3) fra sodio-fenoli ed anidride carbo-

(1) Berichte, *42*, 3729, 4488, 4810, (1909).

(2) Gazz. chim. ital., *31*, 2, 244 (1901).

(3) Ann. chem., *115*, 201; Journ. pr. ch., *27*, 503 e 31, 397; Ber. deut. chem. Ges., *11*, 1910 e *16*, 795.

nica per la formazione degli ossiacidi aromatici, in alcuni casi avviene anche in presenza di solventi neutri. Era prevedibile quindi che la stessa formazione degli ossiacidi dovesse avvenire impiegando gli alogenomagnesioderivati.

I fenoli da me studiati sono il

fenolo ordinario: — OH ; l'ortocresolo: — CH_3 — OH :

il timolo: — CH_3 — OH C_3H_7 ; il carvacrolo: — CH_3 — OH C_3H_7

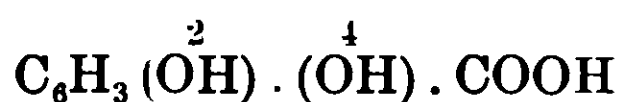
il naftolo β: — OH ; la resorcina: — OH — OH

la floroglucina: HO — — OH OH

Con tutti, impiegando il derivato alogenomagnesiaco, ho ottenuto per azione dell'anidride carbonica il corrispondente ossiacido.

La reazione però non si svolge facilmente per ogni termine, ma ho notato le medesime differenze di comportamento che erano già state messe in evidenza da G. Oddo e Mameli nel lavoro sudetto.

Così il fenolo ordinario rimane inalterato anche per prolungato riscaldamento se si fa avvenire l'assorbimento dell'anidride carbonica sul derivato iodomagnesiaco in sospensione sia nell'etere che nella benzina o nel toluene anidro. Buoni rendimenti di acido salicilico si ottengono invece operando in assenza assoluta di solvente e ad elevata temperatura. Analoghi risultati diede il composto iodomagnesiaco della resorcina: esperimentato in condizioni diverse di solvente, non dà tracce di acido, al contrario provocando l'assorbimento dell'anidride carbonica direttamente ad alta temperatura si ottiene l'acido β-resorcinico:

$$C_6H_3 \overset{2}{(OH)} . \overset{4}{(OH)} . COOH$$

Con gii altri fenoli poi ho trovato che essi danno tutti con più o meno buoni rendimenti l'ossiaeido corrispondente anche in presenza di solventi. Questi rendimenti si avvicinano di molto al teorico col naftolo da cui ho ottenuto l'acido β-α-naftolcarbonico:

$$C_{10}H_6 (OH) (COOH)$$

e con la floroglucina che mi ha fornito l'acido floroglucinico:

$$C_6H_2 (OH)_3 . COOH$$

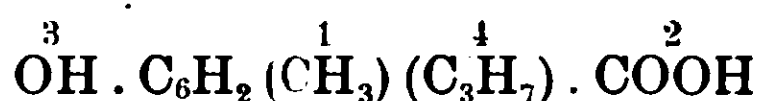
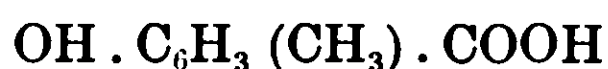
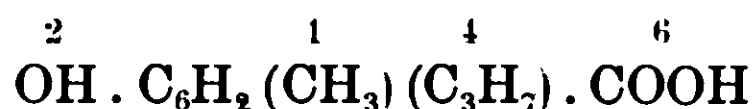
Si allontanano invece col timolo ed ancora più con l'ortocresolo e col carvacrolo, dai quali ho ottenuto rispettivamente l'acido ortotimotico:

$$\overset{3}{OH} . C_6H_2 (\overset{1}{CH_3}) (\overset{4}{C_3H_7}) . \overset{2}{COOH}$$

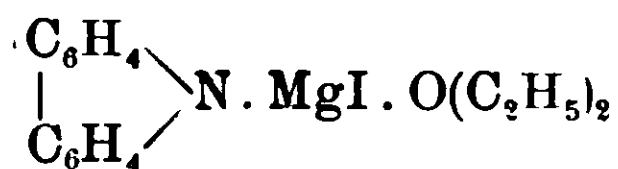
l'acido cresotinico:

$$OH . C_6H_3 (CH_3) . COOH$$

e l'acido carvacrotico:

$$\overset{2}{OH} . C_6H_2 (\overset{1}{CH_3}) (\overset{4}{C_3H_7}) . \overset{6}{COOH}$$

PARTE SPERIMENTALE

Composto iodiomagnesiaco del earbazolo.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> N . MgI . O(C_2H_5)_2$$

Il earbazolo reagisce anche a freddo coll'ioduro di magnesiometile: si sviluppa del metano mentre si forma un olio pesante, poco solubile nell'etere. A completare tuttavia la reazione è bene riscaldare in seguito a b. m. per circa mezz'ora.

L'iodiomagnesiocarbazolo dallo stato oleoso passa facilmente a quello solido; per mantenerlo allo stato di olio. per un tempo relativamente lungo, alla soluzione eterea del composto organo-metallico si aggiunge dapprima soltanto circa un quarto della quantità calcolata di earbazolo in polvere e poi dell'etere anidro: si separa così sotto forma di olio verdastro che rimane di solito come

tale. aggiungendo il resto fino a completare una molecola di carbazolo per una di reattivo. Però talvolta è bastato agitare od aggiungere un piccolo eccesso di carbazolo perchè fosse avvenuta la solidificazione.

Per analizzarlo l' ho preparato aggiungendo del carbazolo in difetto alla soluzione eterea limpida di ioduro di magnesio metile. ottenuta impiegando un eccesso di ioduro alcoolico rispetto alla quantità calcolata di magnesio in nastri. La polvere che così si ottiene dopo viva agitazione e riscaldamento a b. m. venne purificata decantando lo strato etereo ancora caldo ed aggiungendo altro etere anidro. riscaldato anch'esso. Dopo di aver ripetuto la stessa operazione per altre due volte. ho raccolto il prodotto sotto campana ad acido solforico. ho lavato nuovamente con etere ed infine l'ho messo ad asciugare nel vuoto.

All'analisi diede i seguenti risultati:

I. Sostanza impiegata gr. 0.3450: AgI gr. 0,2098
II. Sostanza impiegata gr. 0.2300: AgI gr. 0.1385
III. Sostanza impiegata gr. 0,2699: $MgSO_4$ gr. 0.0794
IV. Sostanza impiegata gr. 0.2902: $MgSO_4$ gr. 0,0844
V. Sostanza impiegata gr. 0,5169 N cc. 18,20 a 10° di temper. e 734 mm. di pressione.

	Trovato %					Calcolato per $C_{12}H_8N \cdot MgI \cdot O(C_2H_5)_2$
	I.	II.	III.	VI.	V.	
I	32.86	32,52	—		—	32.43
Mg	—	—	5.92	5,85	—	6,21
N	—	—	—	—	4,05	3,58

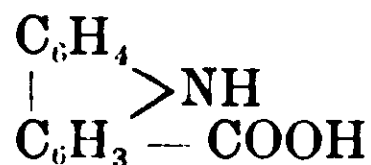
Come tutti i composti organo magnesiaci contiene quindi una molecola di etere.

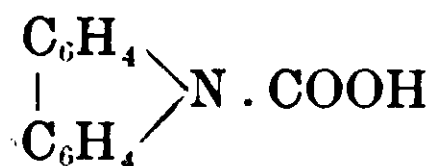
Si presenta sotto forma di polvere amorfa, bianca, ma che ingiallisce dopo qualche tempo anche se mantenuta nel vuoto. Con l'acqua si decompone dando carbazolo. etere, ioduro e idrato di magnesio. Bollita con la maggior parte dei solventi organici neutri. qualora non siano perfettamente anidri. cede a questi il carbazolo che si può anche separare dalla parte minerale per sublimazione.

La benzina il toluene ed il cimene anidri lo sciolgono facilmente.

Anidride carbonica e iodiomagnesio-carbazolo:

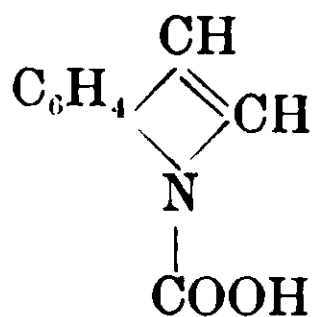
Acido carbazolcarbonico:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \quad\; > NH \\ C_6H_3 - COOH \end{array}$$

Se si fa passare una corrente di anidride carbonica pura e secca sull'iodiomagnesiocarbazolo in sospensione nell'etere anidro l'anidride carbonica viene assorbita, e decomponendo in seguito il prodotto della reazione, prima con acqua e poi con un acido minerale diluito, si arriva ad ottenere una sostanza che ha tutte le proprietá di un acido. Esso però si decompone a poco a poco in carbazolo ed anidride carbonica per cui è da ritenere che il carbossile sia attaccato all'azoto:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \\ | \quad\quad > N . COOH \\ C_6H_4 \diagup \end{array}$$

Questa decomposizione lenta avviene anche lavorando a bassa temperatura (circa — 20°): dal sale iodiomagnesiaco solubile nell'acqua per aggiunta di acido solforico diluito si ottiene un abbondante precipitato con dei riflessi bluastri; questo precipitato, raccolto su filtro se si tratta però con carbonato sodico si scioglie solo in parte, e basta il tempo necessario per ripetere quest'operazione per tre volte perchè la decomposizione in carbazolo ed anidride carbonica sia completa.

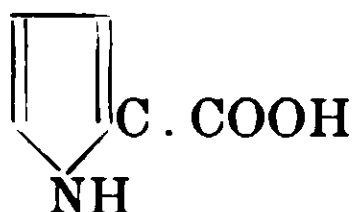
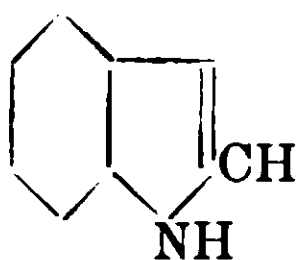
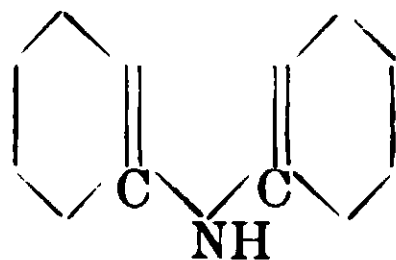
Gli stessi risultati si ottengono facendone avvenire l'assorbimento sia in presenza di toluene che di cimene bollenti.

Come ho fatto notare in un lavoro precedente, comportamento analogo verso l'anidride carbonica si osserva coll'ioduro di magnesio-indolile che dà pure nelle medesime condizioni l'acido n.carbossilico:

$$\begin{array}{c} \quad\quad CH \\ C_6H_4 \diagup \!\!\! \diagdown\!\!> CH \\ \quad\quad \diagdown \diagup \\ \quad\quad N \\ \quad\quad | \\ \quad\quad COOH \end{array}$$

Però a differenza di quello del carbazolo, quest'ultimo è alquanto stabile e non si decompone infatti che facendolo bollire

con acqua e riscaldandolo lentamente fino a 108°, alla quale temperatura prima fonde.

Se a ció si aggiunge che il pirrolo conduce facilmente all'acido α.carbopirrolico :

C . COOH
NH

si vede l'influenza graduale che un solo nucleo benzenico nell'indolo e due stessi nuclei nel carbazolo, esercitano sull'andamento della reazione e il comportamento dei prodotti che ne risultano:

CH NH	CH NH	C C NH
Pirrolo	Fenopirrolo	Difenopirrolo

Ho pensato quindi di elevare la temperatura ed operare in assenza di solventi, ed in questo caso ho ottenuto l'acido carbazolcarbonico che Ciamician e Silber ([1]) ottennero per azione ad elevata temperatura dell'anidride carbonica sul composto potassico del carbazolo. L'operazione venne condotta quasi nell'identico modo descritto dai due chimici citati.

Preparato l'iodiomagnesiocarbazolo al riparo dell'umidità, ho distillato l'etere che mi era servito nella preparazione, e poi ho riscaldato il prodotto rimasto fino a 265-270° mediante bagno di lega, mentre facevo passare una corrente di anidride carbonica pura e secca.

Data l'alta temperatura si ha una parziale decomposizione del composto organo-metallico che, fuso in sul principio, va a poco a poco solidificandosi, mentre si notano dei fumi violetti di iodio, e del carbazolo sublima.

Il passaggio di anidride carbonica venne mantenuto per tre ore circa e le quantità di carbazolo impiegate per volta erano di gr. 14 (poco meno del decimo della molecola-grammo). In altra esperienza ho cercato di far avvenire l'assorbimento per un tempo più o meno lungo, ma non ho avuto rendimenti migliori.

[1]) Gazz. chim. ital. *12*, 272 (1882).

Per isolare l'acido, anzitutto ho separato con cura il carbazolo che si era sublimato sulle pareti fredde del palloncino e poi ho trattati ripetutamente con acqua il prodotto della reazione riscaldando a b. m., finchè una piccola porzione dell' ultimo soluto acquoso non dava più precipitato con acido solforico diluito. Si ha così un residuo dal quale con soluzione di carbonato sodico nulla più si estrae.

Le diverse soluzioni acquose magnesiache acidificate con acido solforico diluito dànno un abbondante precipitato fioccoso, bianco in seno all'acqua, bianco giallastro quando è secco. In questo modo si arriva ad ottenere dal 15 al 20 % di acido sul carbazolo impiegato, ma il rendimento diminuisce di molto prima di avere l'acido carbazolico puro.

Le stesse difficoltà sono state riscontrate del resto impiegando il carbazolato potassico, con cui si è ottenuto il 10 % di acido gregio sulla quantità di carbazolo impiegato [1].

Per purificare l'acido, che appena ottenuto ha un p. f. superiore ai 240°. l' ho fatto bollire anzitutto con del toluene. Questo idrocarburo all' ebollizione è un ottimo solvente del carbazolo, mentre scioglie molto poco l'acido; in seguito ho disciolto questo per due volte nel carbonato sodico e riprecipitato con acido solforico. ed infine ho stemperato il prodotto in una quantità di alcool insufficiente a scioglierlo completamente riscaldandolo di tanto in tanto a b. m. Dopo completo raffreddamento ho filtrato alla pompa ed ho ripetuto per alcune volte lo stesso trattamento col residuo.

L'acido che così si ottiene fonde già a 265° con leggero annerimento vicino a 240°. Disciolto ancora una volta in carbonato sodico. precipitato con acido solforico. estratto con etere, e bollito a lungo in presenza di nero animale, la soluzione eterea dà per evaporazione del solvente una polvere quasi del tutto bianca, che fonde con leggero annerimenlo a 275° 76°. L'acido carbazolico ottenuto da Ciamician e Silber fonde a 271-272°.

All'analisi gr. 0,1184 di sostanza diedero CO^2 gr. 0,4020; H_2O gr. 0,0642.

Calc.: per $C_{13}H_9NO_2$ C. 73,93, H. 4,26 : Trovato: % C. 73.89. H. 4.80.

(1) L. c.. p. 273.

Non dà la reazione del carbazolo con l'acido nitrico: sublima inalterato qualora non venga riscaldato bruscamente: in questo caso si scinde in carbazolo ed anidride carbonica. La soluzione acquosa del suo sale d'ammonio, ottenuto per evaporazione nel vuoto dell'acido disciolto in ammoniaca, dà un precipitato bianco con nitrato d'argento, e delle pagliette bianche poco solubili in acqua con cloruro di bario.

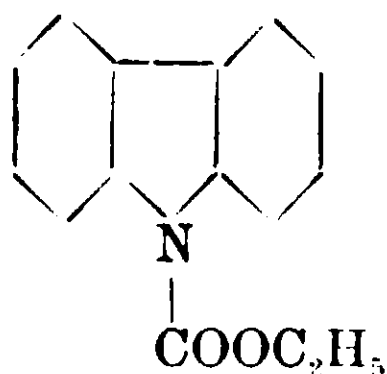
Questi caratteri corrispondono all'acido di Ciamician e Silber; è da notare però che variando la temperatura e prolungando il passaggio della corrente di anidride carbonica si ottiene un prodotto a p. f. difficile a definirsi, e non è improbabile che si formino cioè isomeri diversi. Continuerò ad occuparmi di questa reazione allo scopo di definirla, e determinare la posizione che va ad occupare il gruppo carbossile.

Etere clorocarbonico e iodiomagnesiocarbazolo:

Difenilenuretana:

N

|

$COOC_2H_5$

La reazione fra l'etere clorocarbonico e questo composto in presenza di etere anidro si completa riscaldando per qualche tempo a b. m.: si separa in questo modo la parte minerale sotto forma di polvere rosso-grigiastra. Si tratta con acqua fredda e si filtra per separare quel po' di carbazolo che si è ripristinato. In seguito si separa la parte eterea dall'acqua che viene ripetutamente esaurita con nuovo etere.

Il soluto etereo, per concentrazione, lascia un residuo cristallino, solubile facilmente anche a freddo in etere etilico, etere di petrolio, benzolo, toluene ed alcool; è quasi insolubile in acqua. Dall'etere di petrolio cristallizza in aghi a p. f. 77,5°.

All'analisi diede i seguenti risultati:

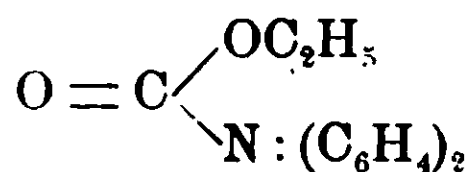
Sostanza impiegata gr. 0,4098: CO_2 gr. 1,1303: H_2O gr. 0,1882.
Calc. per $C_{15}H_{13}O_2N$: C 75,31. H. 5,43; Trov. % C. 75.17. H. 5.87

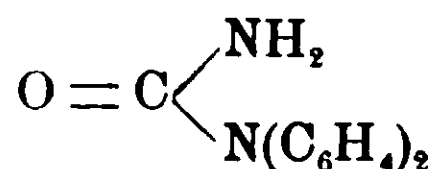
La determinazione del peso molecolare fatta crioscopicamente, usando come solvente il benzolo, diede i seguenti risultati:

	C	Δ	P. M. Trovato	P. M. Calcolato
Gr.	1,03	0,205	251	239
»	2,38	0,495	240	
»	3,67	0,784	234	

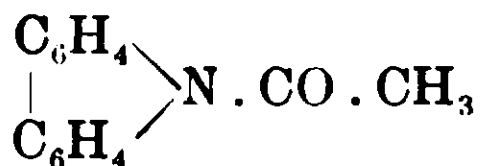
Da questi numeri risulta che questa sostanza ha la composizione empirica dell'ester etilico dell'acido carbazolico, però la sua costituzione è diversa.

Scaldata con potassa alcoolica non dà l'acido carbazolico, ma si decompone in carbazolo, alcool ed anidride carbonica. Bisogna considerarla quindi come una difenilenuretana:

$$O = C \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown N:(C_6H_4)_2 \end{matrix}$$

Trattata con ammoniaca in tubi chiusi non si riesce però ad isolare la carbazolcarbammina corrispondente:

$$O = C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown N(C_6H_4)_2 \end{matrix}$$

ma subisce la stessa decomposizione che dà con la potassa alcoolica. A 100° questa decomposizione è appena incipiente e diventa completa se si spinge la temperatura fino a 150° e per il periodo di circa 5 ore.

Acetilcarbazolo:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \diagdown \\ | \quad\quad N . CO . CH_3 \\ C_6H_4 \diagup \end{matrix}$$

L'acetilcarbazolo era stato ottenuto per azione dell'anidride acetica sul composto potassico sopra 250° [1]. L'ho ripreparato facilmente, e con rendimenti vicini al teorico, per azione del cloruro di acetile sull'iodiomagnesiocarbazolo in presenza di etere anidro. La reazione si completa dopo qualche ora di riscaldamento a b. m.

(1) Annalen, *163*, 351 (1872).

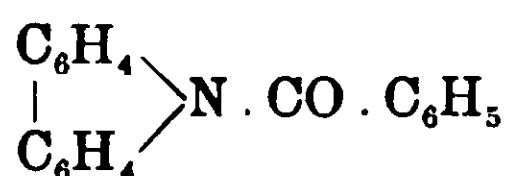
Trattando con acqua il prodotto della reazione e separato lo strato etereo questo per concentrazione lascia un deposito rosso-mattone che cristallizzato più volte dall' etere di petrolio, si ottiene sotto forma di polvere apparentemente amorfa, bianchissima a p. f. 70°.

Gr. 0,1941 di sostanza diedero cc. 11,71 di N alla temperatura di 18° e 752 mm. di pressione:

Calcolato per $C_{14}N_{11}ON$: N. 6,69; Trovato %: N. 6,89.

Facendo bollire questa sostanza con potassa alcoolica si ottiene carbazolo ed acido acetico.

Benzoilcarbazolo:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \\ \vert \qquad\quad N \, . \, CO \, . \, C_6H_5 \\ C_6H_4 \diagup \end{array}$$

Il benzoilcarbazolo non è stato preparato finora meno difficilmente del derivato acetilico.

Il cloruro di benzoile reagisce poco a pressione ordinaria col carbazolo, anche riscaldando; e risultati negativi dà il metodo di Baumann così generalizzato oggi a corpi anche pochissimo solubili in acqua e di funzione chimica diversa ([1]).

Bizzarri ([2]) l'ottenne riscaldando in tubo chiuso carbazolo con 4 volte il suo peso di anidride benzoica a + 240° per 7 ore.

L'ioduro di magnesiocarbazolo in presenza di etere anidro reagisce invece anche a temperatura ordinaria col cloruro di benzoile.

([1]) L'introduzione del gruppo benzoilico od acetilico in un composto qualsiasi in cui si possa ottenere per sostituzione di un idrogeno ossidrilico od imidico il corrispondente derivato organomagnesiaco, avviene così facilmente per azione del cloruro acido corrispondente che invita a generalizzare questo metodo a tutti i prodotti, abbastanza numerosi, in cui i comuni metodi di benzilizzazione e di acetilizzazione non conducono a risultati positivi. Così la tiocanferimide di G. Oddo, ed A. Mannesier non dà il benzoilderivato col metodo di Baumann.

Si ottiene invece facilmente facendo agire sull' iodiomagnesiocomposto della tiocanferimide il cloruro di benzoile (Gazz. chim. ital., 40, p. 40).

Anche gli alcooli terziari si prestano vantaggiosamente per essere esterificati con questo metodo (Houben: Berichte, 39, p. 1736). Io sto cercando di generalizzare questo metodo, estendendolo anche ad alcune amine primarie e secondarie ritenute finora non acetilizzabili. Vedi: J. pr. (2) *54*, 265 (1896); Berichte *32*, 1251 (1899); ibidem *32*, 2057 (1899); Berichte 40, 4006 (1007); Soc. *89*, 1505 (1905).

([2]) Bizzarri: Gazz. chim. ital., 20, 413 (1890); Mazzara ibid. 21, 313 (1891).

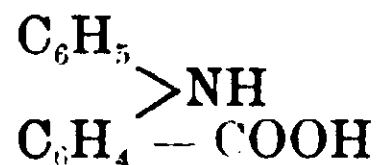
Un' ora di riscaldamento a b. m. è sufficiente per completare la reazione. Trattando con ghiaccio pesto il prodotto della reazione, è bene aggiungere nello stesso tempo un poco di bicarbonato sodico per scomporre la piccola quantità di cloruro di benzoile rimasto inalterato. Si ha così una abbondante separazione di un prodotto cristallino che è costituito essenzialmente da benzoilcarbazolo, come lo mostra il suo comportamento con la potassa alcoolica che dà per ebollizione carbazolo ed acido benzoico. Cristallizzato due volte dall'alcool fonde a 98°.

Gr. 0,3076 di sostanza diedero cc. 14,24 di N. alla temperatura di 16° con la pressione di 74[illegible] mm.

Calcolato per $C_{19}H_{13}NO$: N. 5·17; Trovato % N. 5.26.

Anidride carbonica

e composto alogeno-magnesiaco della difenilamina.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4 - COOH \end{matrix} > NH$$

La difenilammina reagisce anche a freddo ed in rapporti equimolecolari con le combinazioni organo-magnesiache: si sviluppa dell'idrocarburo corrispondente all' ioduro alcoolico impiegato ed il prodotto magnesiaco azotato che si origina $(C_6H_5)_2 . N . MgI$ si presenta sotto forma di olio grigio-bruno, solubile nell'etere, a cui impartisce, specialmente se si riscalda per qualche tempo a b. m., una tinta verde.

Rispetto a diversi reattivi si comporta come il corrispondente derivato alogeno-magnesiaco del carbazolo.

Per ottenere l' acido al carbonio della difenilammina ho provocato l'assorbimento dell'anidride carbonica in assenza di solventi e riscaldando a 270° a bagno di lega per tre ore. L'estrazione del sale magnesiaco formatosi venne fatta con acqua ed alla temperatura del bagno m.: questa operazione è necessaria ripeterla parecchie volte, finchè una piccola porzione del soluto acquoso non dà più intorbidamento con acido solforico diluito.

Acidificando tutte le diverse porzioni acquose ottenute, si forma un abbondante precipitato fioccoso, solubile completamente nei carbonati alcalini e riprecipita cogli acidi.

Come per il carbazolo anche in questo caso il rendimento è

scarso, per quanto la purificazione riesca molto meno difficile dell'acido carbazolcarbonico.

Partendo da gr. 8 di difenilammina si arriva ad ottenere appena un gr. di acido puro. Diversi tentativi fatti in condizioni diverse di temperatura non hanno dato migliori risultati. Per ottenerlo puro, dopo averlo disciolto una volta in carbonato sodico e riprecipitato con acido solforico diluito bastano due cristallizzazioni da acqua ed alcool in presenza di carbone animale. Si ottengono così delle belle squamette bianche di splendore argenteo, leggerissime e fondono nettamente a 152°. Sono solubili in benzolo. meno in ligroina, quasi insolubili in acqua ed etere di petrolio. Analisi:

Sostanza impiegata gr. 0.1890: CO_2 0,5088 H_2O gr. 0.0859.

Sostanza impiegata gr. 0.1772 N. cc. 9,80 a 16°.5 e 748 mm. di mercurio.

Calcolato per $C_{13}H_{11}O_2N$: C 73,23, H 5,16. N 6,57.

Trovato %, C 73.31. H 5,04, N 6,32.

Questa formula corrisponde alla molecola della difenilammina, in cui un atomo di idrogeno è stato sostituito da un —COOH.

Essa mi venne inoltre confermata dalle analisi dei sali d'argento e di bario.

Sale argentico: ($C_{13}H_{10}$. Ag. O_2N). Si forma come precipitato bianco gelatinoso, che imbrunisce poco alla luce, per trattamento di una soluzione del sale di ammonio, ottenuto per evaporazione nel vuoto sull'acido solforico di una soluzione dell'acido in ammoniaca. con una soluzione di nitrato di argento.

Raccolto su filtro e lavato ripetutamente con acqua, dopo averlo asciugato gr. 0,1150 di sostanza diedero per calcinazione gr. 0,0385 di argento.

Calcolato per $C_{13}H_{10}AgO_2N$: Ag 33,73; Trovato %: Ag 33,48.

Sale baritico: [$(C_{13}H_{10}NC_2)_2Ba$]. Aggiungendo alla soluzione acquosa del sale di ammonio, del cloruro di bario, da principio si ottiene solo un lieve intorbidamento. Dopo alcune ore di riposo si raccolgono invece al fondo del recipiente dei cristalli bianchi, minutissimi che, raccolti e lavati con poca acqua. dopo averli asciugati a 100°, all'analisi diedero i seguenti risultati.

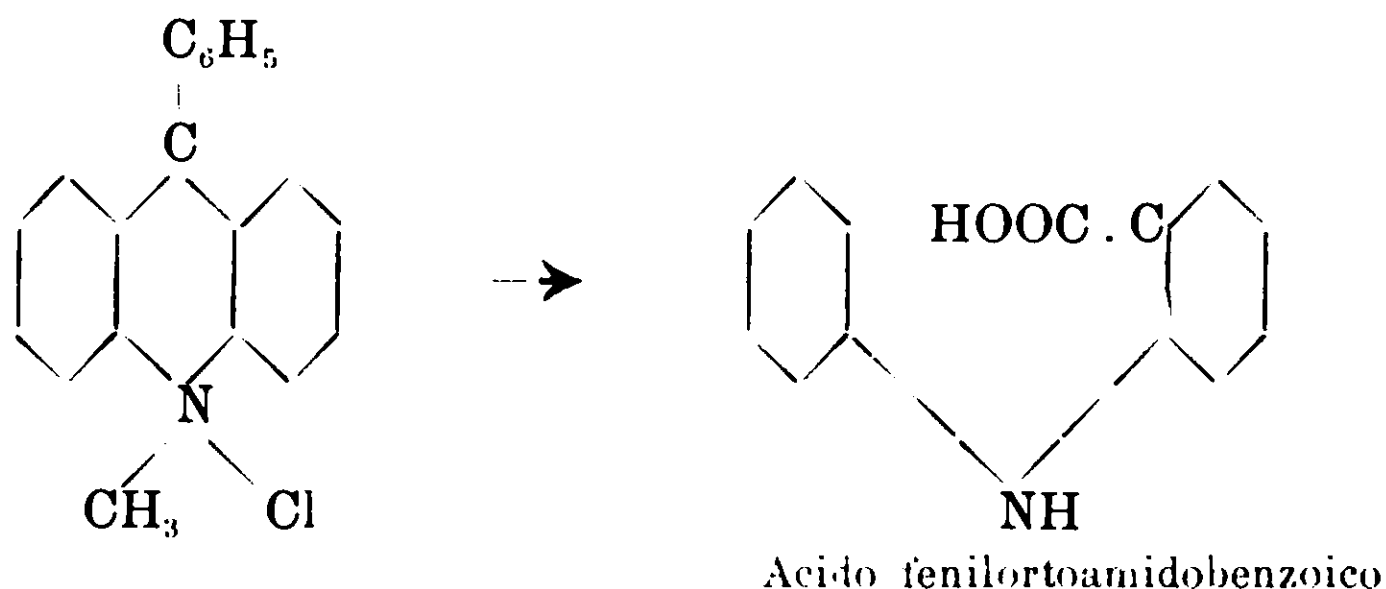
Sostanza gr. 0.1797: gr. 0,0744 di $BaSO_4$.

Calcolato per $(C_{13}H_{10}NO_2)_2Ba$: Ba 24,46: Trovato °/$_0$ Ba 24.35.

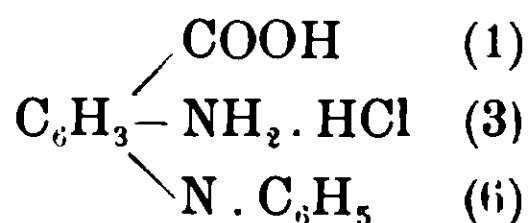
Di acidi della formola grezza $C_{13}H_{11}NO_2$ che si possono riferire al mio se ne conoscono due, ma, caso strano, ad ambedue è stata assegnata la stessa formola di costituzione, per quanto presentino proprietà diverse.

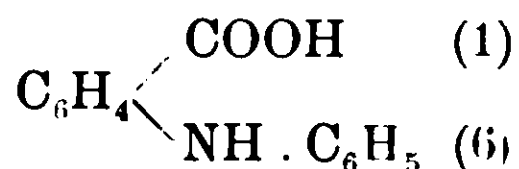
Il primo è stato ottenuto fin dal 1885 da Claus e Nicolaysen [1] per ossidazione con KM_nO_4 del clorometilato della fenilacridina:

C_6H_5 — C … N (CH_3, Cl) → HOOC . C … NH

Acido fenilortoamidobenzoico

ma in nessun modo gli A. A. ne confermano la costituzione. Fonde a 222° (temp. non cor.). E' solubile in acqua, appena solubile in alcool assoluto e freddo, facilmente in etere e $CHCl_3$.

Il secondo acido alcuni anni dopo venne preparato da Graebe e Lagodzinskx [2] per mezzo dell' acido . m.nitro difenilammina-o-carbonico di Schopff [3]: $C_6H_5 . NH . C_6H_3(NO_2) . COOH$. Esso per riduzione fornisce il cloridrato dell'acido amidofenilantranilico:

$$C_6H_3 \begin{cases} COOH & (1) \\ NH_2 . HCl & (3) \\ N . C_6H_5 & (6) \end{cases}$$

che si trasforma per azione del cloruro stannoso, in soluzione acida, sul suo diazoderivato in acido fenilantranilico:

$$C_6H_4 \begin{cases} COOH & (1) \\ NH . C_6H_5 & (6) \end{cases}$$

della stessa costituzione quindi dell'acido ottenuto da Claus e Ni-

(1) Berichte, *18*, p. 2709 (1885).

(2) Annalen, 276, 48, (1893).

(3) Berichte, *23*, p. 3441 (1890).

colaysen. che questi chimici chiamano anche col nome di acido anilinobenzoico.

Mentre quest'ultimo come ho già ricordato fonde a 222° l'acido di Graebe e Lagodzinsky fonde a 181° (temp. corr.).

Dall'alcool diluito cristallizza in aghi grossi. incolori ed ha la colorazione caratteristica della difenilammina.

La sua costituzione venne confermata dal fatto che per disidratazione con acido solforico concentrato. fornisce l'acridone. Questi dati dimostrano quindi che ci troviamo in presenza di due acidi distinti ed anche il mio presenta proprietà diverse da tutti e due.

L'acido da me ottenuto è bianco e fonde a 152° (temp. non corrente). Dà però anch'esso la reazione della difenilammina. ma mentre questa dà una colorazione bleu il mio acido disciolto in acido cloridrico concentrato dà un'intensa colorazione violetta.

La stessa colorazione violetta viene fornita dal prodotto ottenuto da Graebe e Lagodzinsky; tuttavia operando su piccole quantità di prodotto ho potuto notare una marcata differenza tra i due acidi.

Secondo Müller (1) si ottiene un'intensa colorazione bleu mediante 1 ccm. di acqua che contenga gr. 0,000002 di KNO_3 e 5 cc. di acido solforico concentrato in cui siano stati disciolti gr. 0,001 di difenilammina.

Ora, operando in queste condizioni. come gli stessi due chimici fanno osservare l'acido fenilantranilico non dà nessuna colorazione: appare soltanto una colorazione violetta dopo una o due ore. Nelle identiche condizioni. invece il mio acido dà subito una bellissima colorazione violetta. Esso ne differisce quindi oltre che per il p. di f. anche per questa sensibilità di reazione.

Per assicurarmi ulteriormente che il prodotto fosse diverso l'ho trattato con acido solforico concentrato nelle condizioni indicate da Graebe e Lagodzinschy per la preparazione dell'acridone.

Per quanto sia partito da pochi decigrammi di prodotto non ho riscontrato tracce di questo prodotto di condensazione.

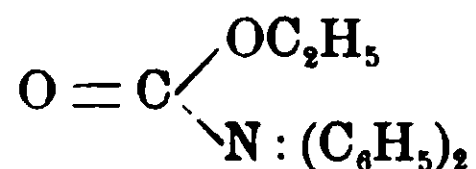
Esso va studiato quindi ulteriormente come i due acidi della stessa formola grezza che erano stati preparati prima. e solo da

(1) Müller, Boll. Soc. ch. 3, 2. 670.

uno studio di confronto si potrà decidere della costituzione di ciascuno.

Composto alogenomagnesiaco della difenilammina ed etere clorocarbonico.

Difeniluretano:

$$O = C \begin{cases} OC_2H_5 \\ N : (C_6H_5)_2 \end{cases}$$

L'etere clorocarbonico reagisce meno energicamente che sul corrispondente composto del carbazolo. ed è bene riscaldare per qualche ora a b. m. per completare la reazione. Dopo il solito trattamento con acqua ed estrazione con etere, la parte eterea per concentrazione lascia un deposito cristallino solubile anche a freddo in etere, etere di petrolio, benzolo.

In alcool a freddo si scioglie poco, meglio in alcool bollente. Cristallizzato una volta da quest'ultimo solvente, in presenza di poca acqua, si ottiene in forma di aghi lunghi, sottili, bianchi che fondono dopo altre due cristallizzazioni dall'etere di petrolio a 74°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,3223 CO_2 gr. 0,8837: H_2O gr. 0,1887.

Calc. per $C_{15}H_{15}O_2N$: C. 74 78 H. 6.22; Trov. °/$_0$ C. 74,74 H. 6,50.

Corrisponde quindi alla difeniluretana di Mertz e Weitt (1).

Trasformazione dei fenoli in ossiacidi.

Metodo generale. — Come ho già ricordato nell'introduzione, tutti i fenoli da me impiegati per mezzo del corrispondente composto alogeno-magnesiaco sono capaci di assorbire dell'anidride carbonica trasformandosi in ossiacidi.

Questa trasformazione avviene anche in presenza di solventi col naftolo, con la floroglucina, col timolo e coll'ortocresolo; col fenolo ordinario e con la resorcina invece l'assorbimento avviene solo operando in assenza di solventi e ad alta temperatura.

In ogni caso si preparava prima l'ioduro di magnesio-etile in presenza di etere anidro e poi si aggiungeva a poco a poco in

(1) Berichte, 5, 384 (1872).

rapporti stechiometrici il fenolo, disciolto o in etere o in benzolo o toluene anidri. Ottenuto così il derivato alogeno-magnesiaco si aggiungeva altro solvente (benzolo o toluene) e si distillava l'etere lavorando al riparo dell'umidità; infine si faceva passare l'anidride carbonica riscaldando contemporaneamente fino ad ebollizione del solvente.

Col fenolo ordinario e con la resorcina invece si distillava il solvente e poi si provocava l'assorbimento dell'anidride carbonica. riscaldando mediante bagno di lega fra 250-270°.

Per isolare l'acido, quando si operava in presenza di solventi, si lasciava anzitutto raffreddare la massa. che il più delle volte era densa e sospesa nel solvente; si trattava con ghiaccio pesto fino a completa disaggregazione e poi si acidificava con acido solforico diluito. Separato il solvente organico dalla porzione acquosa, questa veniva esaurita con etere ed infine si estraeva l'acido, dal soluto etereo e benzenico. o etereo e toluico. con carbonato sodico. mentre rimaneva indietro il fenolo che non era entrato in reazione. Procedimento analogo venne eseguito per separare l'acido salicilico e l'acido β resorcinico.

Ogni acido venne riconosciuto oltre che per il suo p. f.. per i caratteri di solubilità, per la forma cristallina, anche per le colorazioni caratteristiche che questi acidi forniscono col cloruro ferrico.

I migliori rendimenti sono stati ottenuti operando in presenza di solventi col β-naftolo e con la floroglucina. meno buoni si sono presentati col timolo. con l'ortocresolo e col carvacrolo.

Pavia. Istituto di chimica generale della R. Università, agosto 1910.

Generalizzazione della formazione dei composti organo-magnesiaci misti con le sostanze ossigenate.

Nota di BERNARDO ODDO.

(Giunta il 9 agosto 1910).

La formazione dei composti organo-magnesiaci misti è stata oggetto di parecchi studi, dopo che Grignard nel 1900 mostrò che il magnesio è capace di reagire con gli ioduri alcoolici in presenza di etere anidro con formazione di prodotti diversi dai magnesio-alchili, descritti da Ph.Lohr [1] ed H. Fleck [2].

I nuovi composti vennero prima indicati con la formola:

$$R.MgX$$

ma ben presto E. E. Blaise [3] e contemporaneamente lo stesso Grignard [4] notarono che contenevano una molecola di etere che perdevano solo in parte quando venivano riscaldati nel vuoto fra 100-125°.

La presenza di questa molecola d'etere fece proporre a Baeyer [5] la formola I alla quale subito dopo Grignard [6] contrappose la formola II meno accettabile [7]:

$$\text{I} \quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> O <\!\! \begin{matrix} X \\ MgR \end{matrix} \qquad\qquad \text{II} \quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> O <\!\! \begin{matrix} MgX \\ R \end{matrix}$$

Contemporaneamente altri fatti sperimentali importanti vennero alla luce, a delineare maggiormente il meccanismo di formazione di questi composti.

Io, per il primo, riuscivo a scoprire e separare delle combinazioni organo-magnesiache a tipo misto ammonio-ossonio, o sem-

(1) Annalen d. Chemie, 261, 72 (1890).

(2) Annalen d. Chemie, 276, 134 (1893).

(3) Compt. rend. 132, 839, (1901).

(4) Theses sur les combinaisons organomagnesiennes mixtes et leur applications à des syntheses (l'Université de Lion, (1901).

(5) Baeyer e Villiger, Ber. d. chem. Ges. 35, 1201 (1902),

(6) Bull. Soc. chim. 29, 945 (1902).

(7) Tschelinzeff. Compt. rend. 144, 88 (1907); B. Oddo, Lincei (5), 16, 538 (1907) e Gazz. chim. it. 37, I, 514 (1907); Blaise, Bull. Soc. chim, I. 610 (1907); Grignard. ibidem pag. 256.

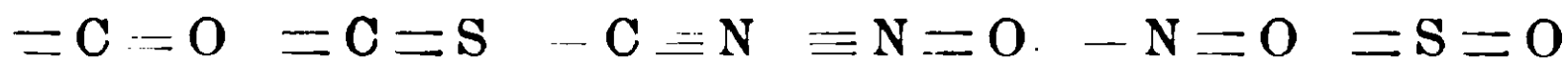
plicemente ammonio [1] di comportamento del tutto identico a quelli di Grignard; nello stesso anno Tschelinzeff trovava che le ammine terziarie cicliche, e specialmente la dimetilanilina, potevano sostituirsi all'etere nella preparazione degli alogeno-alchili [2]. Poco appresso lo stesso chimico russo [3] arrivò a dimostrare che l'ossigeno etereo e l'azoto terziario agiscono come agenti catalizzatori; difatti riuscì a preparare composti organo magnesiaci misti cioè anche in presenza di solventi neutri diversi (benzolo, toluene ecc.) mettendo in presenza solo tracce di etere etilico o di dimetilanilina. In assenza di queste sostanze catalizzanti, la reazione o non avviene del tutto, specialmente se si opera a bassa temperatura, o piglia l'aspetto, in gran parte, della reazione di Wurtz per mezzo del sodio, per cui si arriva sempre a miscugli complessi [4] ed i prodotti magnesiaci che si ottengono perdono ogni valore per la sintesi organica.

L'azione catalitica dell'etere o della dimetilanilina è stata quindi interpretata ammettendo che si compia in seguito all'addizione dell'ioduro alcoolico impiegato su essi elementi dando:

$$>O\begin{matrix}\cdots R\\ \cdots X\end{matrix} \qquad \equiv N\begin{matrix}\cdots R\\ \cdots X\end{matrix}$$

e su questi ossoni ed ammoni reagisce subito dopo il magnesio per dare dei prodotti, con o senza la molecola del catalizzatore, secondo che questo si trovi in rapporti stechiometrici o soltanto in piccola quantità.

Ben diversamente avviene facendo agire successivamente i composti organo magnesiaci, di già formati, su corpi a funzione diversa:

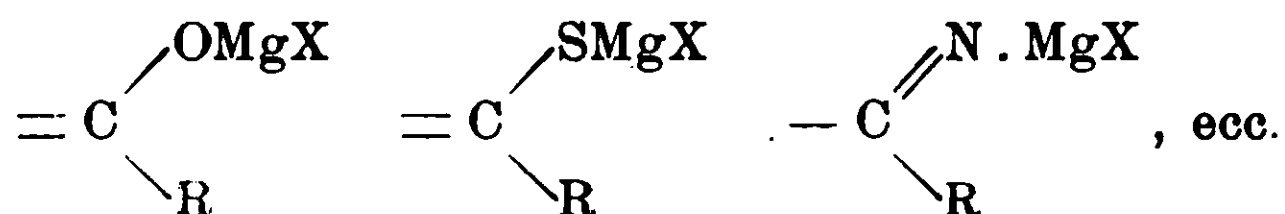
$$=C=O \quad =C=S \quad -C\equiv N \quad \equiv N=O \quad -N=O \quad =S=O$$

(1) Lincei (5) 13, II, 100 (1904) e Gazz. chim. it. 34, II, 420 (1904).

(2) Ber. d. chem. Ges. 37, 2081 (1904).

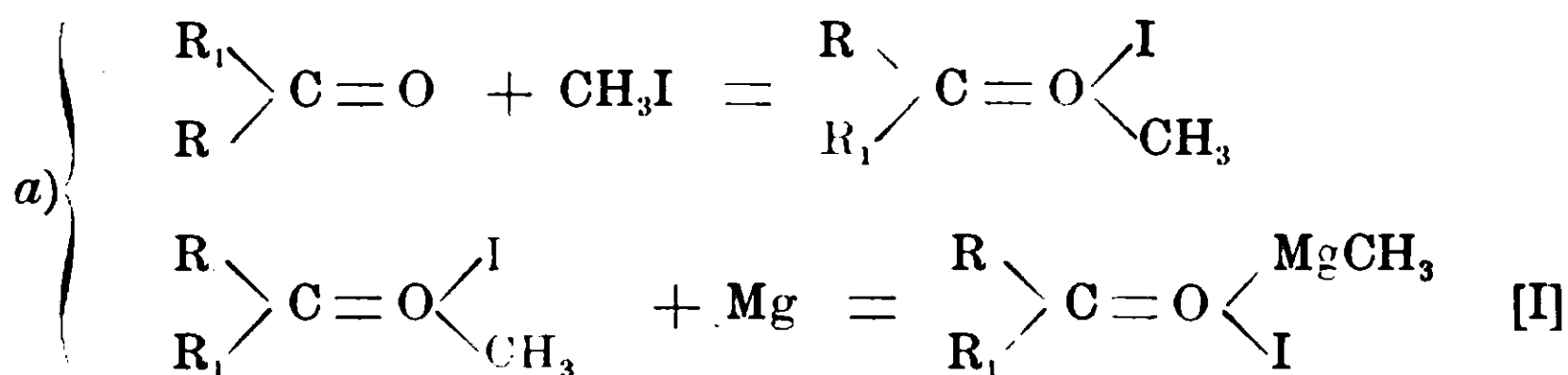
(3) Ber. d. chem. Ges. 37, 4534 (1904).

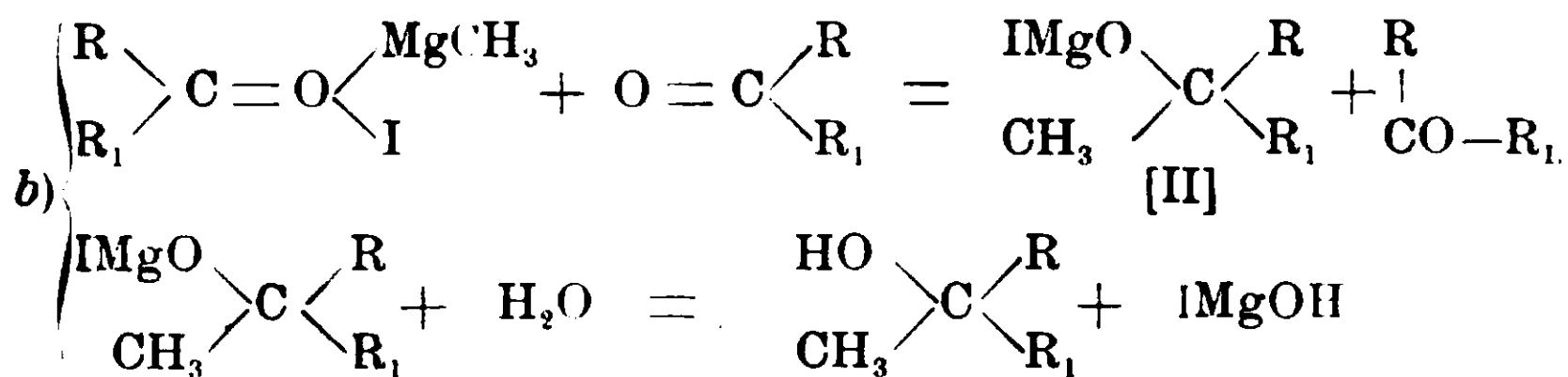
(4) Malmgren, Ber. d. ch. Ges., 36, 2608 (1903); G. Oddo, Gazz. chim. it. 34, 2, 46 (1904); Brühl e Oerdt, Ber. d. chem. Ges. 36, 668, 4272, e 37, 746 (1904); Tschelinzeff, ibidem, 37, 4536 (1904); J. F. Spencer e M. S. Crewdson, Proceedings Chem. Soc. 24, 194 (1908); Journ. chem. Soc. London, 93, 1821 (1908); Chem. Zentralt Blatt, 1909, I, pag 146.

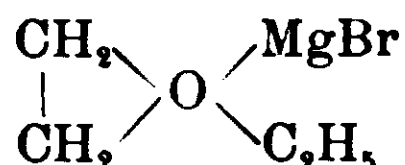
La fissazione del derivato metallico comunque esso sia, cioè a tipo ossonico, ammonico, ossonio-ammonico, o libero, non avviene più sopra un solo atomo, per mezzo delle valenze supplementari ch'esso potrebbe spiegare, bensì su due atomi contigui con rottura del doppio o triplo legame fra essi interposto:

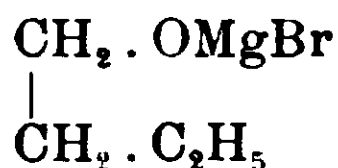
$$=C\begin{matrix}\diagup OMgX\\ \diagdown R\end{matrix}\qquad =C\begin{matrix}\diagup SMgX\\ \diagdown R\end{matrix}\qquad -C\begin{matrix}/\!\!/ N.MgX\\ \diagdown R\end{matrix}\quad ,\ ecc.$$

Ed è perciò che i composti che così si ottengono, trattati con acqua, non dànno più l'idrocarburo corrispondente all'ioduro alcoolico impiegato, ma un prodotto che ha funzione diversa di quella di partenza e l'alchile in più. Da ciò i numerosi processi di sintesi a cui si prestano queste sostanze.

Ho voluto ora ricercare se, operando in presenza di un solvente indifferente e completamente al riparo di ogni traccia di etere e basi terziarie, di cui era stato dimostrato finora l'azione catalitica, fosse possibile di generalizzare il processo di formazione delle combinazioni organo-magnesiache. Ho diretto anzitutto la mia attenzione all'O carbonilico perchè anch'esso, come risulta principalmente dai lavori di Baeyer e Villiger, pare sia capace di dare dei sali, cioè di spiegare altre due valenze supplementari. Ho voluto così vedere se esso è in grado di compire successivamente la doppia funzione, cioè quella di addizionare l'ioduro alcoolico, dando l'ossonio, che reagendo col magnesio avrebbe dato in un primo tempo composti organo-magnesiaci analoghi a quelli originali di Grignard:

$$a)\left\{\begin{array}{l} \begin{matrix}R_1\\R\end{matrix}\!\!>C=O + CH_3I = \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>C=O\begin{matrix}\diagup I\\ \diagdown CH_3\end{matrix} \\ \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>C=O\begin{matrix}\diagup I\\ \diagdown CH_3\end{matrix} + Mg = \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>C=O\begin{matrix}\diagup MgCH_3\\ \diagdown I\end{matrix} \qquad [I] \end{array}\right.$$

e l'altra di reagire in secondo tempo sul composto (I), con rottura in questo caso del doppio legame dell'ossigeno carbonilico e cambiamento quindi della funzione ed introduzione dell'alchile nella molecola:

$$b)\begin{cases} \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>C=O\!<\!\begin{matrix}MgCH_3\\I\end{matrix} + O=C\!<\!\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix} = \begin{matrix}IMgO\\CH_3\end{matrix}\!\!>C\!<\!\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix} + \begin{matrix}R\\|\\CO-R_1\end{matrix} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad [II] \\ \begin{matrix}IMgO\\CH_3\end{matrix}\!\!>C\!<\!\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}HO\\CH_3\end{matrix}\!\!>C\!<\!\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix} + IMgOH \end{cases}$$

La natura stessa della penultima equazione. dimostra che il compimento della seconda parte della reazione sarebbe potuto avvenire, piuttosto che con lo scambio con un'altra molecola di prodotto carbonilico, per mezzo invece di una trasformazione molecolare analoga ad es. a quella osservata da Grignard ([1]) con l'ossido di etilene che a freddo dà il composto:

$$\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>O\!<\!\begin{matrix}MgBr\\C_2H_5\end{matrix}$$

e difatti trattando con acqua si ripristina l'ossido di etilene: ma se si riscalda, per azione dell'acqua fornisce alcool isobutilico, evidentemente perchè ha subito la trasformazione in ([2]):

$$\begin{matrix}CH_2 . OMgBr\\|\\CH_2 . C_2H_5\end{matrix}$$

Nel caso mio il composto (I) si sarebbe trasformato in quello più stabile di addizione (II), con rottura del doppio legame del gruppo $=C=O$, e il risultato finale sarebbe sempre di ottenere un organo-magnesiaco identico a quello che si forma quando si fa agire l'ioduro di magnesio-metile, di già preparato, su un corpo a funzione carbonilica.

Le esperienze hanno confermato pienamente le mie previsioni, e non soltanto colle sostanze contenenti senza dubbio ossigeno car-

([1]) Bull. Soc. chim. (3) 29. 944 (1903) Vedi anche: Blaise, C. R. CXXXIV, 551 (1902); Jotsich, Soc Chim. R. XXIV, 96 (1902).

([2]) Analogamente si comportano altre sostanze come l'epicloridrina: $CH^2Cl . CH - CH^2$ (con O a ponte). A. Kling, Bull. Soc. Chim. XXXI, 14 (1902); Jotsich, Bull. Soc. Chim. R. XXIV, 96 (1902), ed i prodotti con le basi eterocicliche da me descritte, che per azione dell'acqua si decompongono come quelle originali di Grignard e si ripristina la base inalterata; nelle condizioni speciali però che ho reso note in altro lavoro (Gazz. chim. it. 1907) si ottiene la base alchilata in seguito pure a questa trasposizione avvenuta nella molecola originaria.

bonilico (aldeidi, acetoni), ma anche con quelle in cui si trova la tendenza alla formazione di tale funzione (β-naftolo); come pure con sostanze nelle quali l'ossigeno è legato per doppia valenza ad un elemento diverso dal carbonio (nitroderivati), arrivando sempre ai medesimi prodotti che si sono ottenuti per azione del reattivo di Grignard su queste sostanze. Similmente è avvenuta la reazione con gli esteri che contengono assieme le due funzioni efficaci dell'ossigeno. Dirò, a controllo, che nelle medesime condizioni di solvente indifferente e di temperatura, il magnesio non agisce da solo sull'ioduro alcoolico.

L'azione catalitica però con questi corpi si svolge, come era prevedibile, in modo speciale, non bastano cioè più piccole quantità di qualcuna di queste sostanze per determinare la combinazione di quantità illimitate di Mg e ioduro di alchile, che, come si è visto, avviene con l'etere e la dimetilanilina, perchè il prodotto ossonico si trasforma subito nell'altro tipo di addizione con rottura del doppio legame, e quindi il catalizzatore viene distrutto, mentre coll'etere e la dimetilanilina si rigenera continuamente per continuare la sua azione.

Nel passare ad esporre la parte sperimentale, mi preme ancora far notare che ho impiegato benzolo esente di tiofene, ad evitare l'azione catalitica che pare possa anche esercitare nella formazione dei composti organo-magnesiaci. Le sostanze impiegate sono state tutte accuratamente purificate, evitando ogni possibile contatto con l'etere, prima e durante la reazione.

Per quanto non pochi siano i prodotti cimentati finora, e sempre con risultati positivi, continuerò ad occuparmi di questa reazione, per cercare di mettere in evidenza l'importanza che essa presenta a chiarire, da una parte quali elementi ed in quale forma di combinazione sono capaci di spiegare delle valenze supplementari, agendo da catalizzatori nella formazione dei composti magnesiaci; e d'altra parte con quali meccanismi e sostanze diverse si possano compiere le sintesi nelle piante, tanto più oggi in cui i magistrali lavori di Willstätter, hanno confermata la presenza del magnesio nella clorofilla, legato però in uno stato che richiede ancora di essere chiarito.

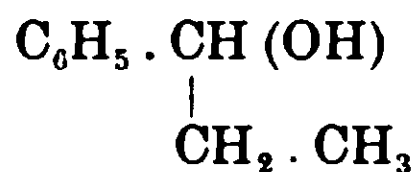
PARTE SPERIMENTALE.

(in collaborazione con G. Del Rosso).

I.

Aldeide benzoica, magnesio e ioduro di etile.

Etilfenilcarbinolo (*α ossi-α-fenilpropane*):

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH(OH) \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2 . CH_3 \end{array}$$

Iu un pallone munito di refrigerante a ricadere e di un imbuto a rubinetto tutto accuratamente asciugato, abbiamo messo gr. 2 di magnesio e gr. 16 di ioduro di etile ed una goccia di aldeide benzoica. Lasciando a freddo non abbiamo notato alcuna reazione e nemmeno in seguito all'aggiunta di un granellino di iodio. Allora si è riscaldato a b. m. e abbiamo aggiunto altre gocce di aldeide benzoica: si manifestò una reazione così viva da rendere necessario di raffreddare esternamente il pallone, e di fare l'ulteriore aggiunta della benzaldeide (gr. 10) diluendola con benzolo anidro. Ogni goccia di aldeide in queste condizioni venendo a contatto col magnesio dà prima un torbido giallo, poi si inizia l'ebollizione del liquido, mentre il magnesio si fa spugnoso e galleggiante. L'aggiunta dell'aldeide venne fatta nel tempo di circa 5 minuti; dopo abbiamo aggiunto un po' di benzina e la reazione così lasciata a sè, è continuata ancora per un buon quarto d'ora con scomparsa quasi completa del magnesio.

Ripetendo l'esperienza, aggiungendo prima del benzolo e poi l'aldeide in soluzione benzenica, la reazione si svolge meno energicamente: meno ancora impiegando la ligroina per quanto in quest'ultimo caso si abbia un aumento di temperatura. Ciò dipende dal fatto che il composto organo-magnesiaco che viene formandosi è insolubile in quest'ultimo solvente e quindi riveste il rimanente magnesio, impedendogli di poter reagire; in ogni modo basta riscaldare a b. m. per qualche tempo perchè tutto il magnesio si combini. Dopo raffreddamento, scomponendo il prodotto della reazione con ghiaccio pesto non si nota sviluppo alcuno di gas, precipita invece della magnesia che viene disciolta con acido solforico diluito. Separato lo strato benzenico da quello acquoso, quest'ul-

timo viene esaurito ripetutamente con etere; le due soluzioni organiche poi sbattute con soluzione concentrata di bisolfito sodico ed asciugate su cloruro di calcio fuso, lasciano separare per distillazione frazionata:

1. Una piccola porzione fra 168-178° a pressione ordinaria.
2. Una porzione fra 102-105° a 20 mm. di pressione.
3. Una porzione vicino a 220° a 25 mm. di pressione.

La seconda porzione, liquido incoloro, di odore grato è l'etilfenilcarbinolo ottenuto per primi da Barry (1) e da Errera (2).

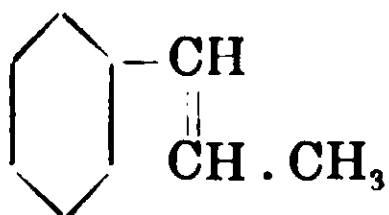
Sostanza impiegata gr. 0,2584 : CO_2 gr. 0,7512; H_2O gr. 0,1966.
Calcolato per $C_9H_{12}O$: C 79,41; H 8,82; trovato: C 79,28; H 8,46.

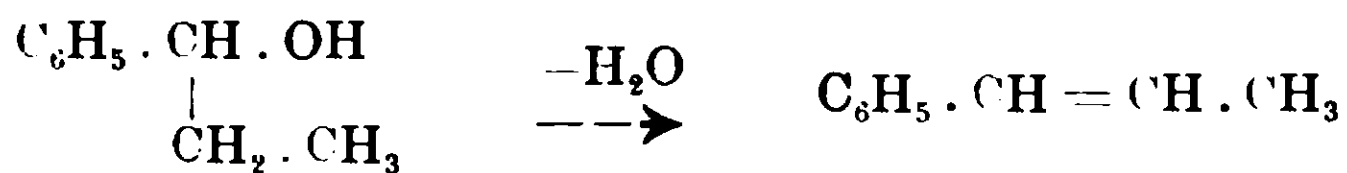
L'azione dell'ioduro di magnesio etile sulla benzaldeide è stata studiata anche da Grignard (3), e da Tschelinzeff (4).

Il primo però ha preparato anzitutto il composto organo-metallico in presenza di etere anidro, il secondo in presenza di dimetilanilina, e nell'un caso e nell'altro, l'etilfenilcarbinolo è stato l'unico prodotto isolato.

Dall'azione simultanea dell'aldeide sul magnesio e l'ioduro di etile, oltre all'alcool secondario siamo invece riusciti ad isolare altri due corpi che corrispondono a due prodotti di disidratazione dell'etilfenilcarbinolo.

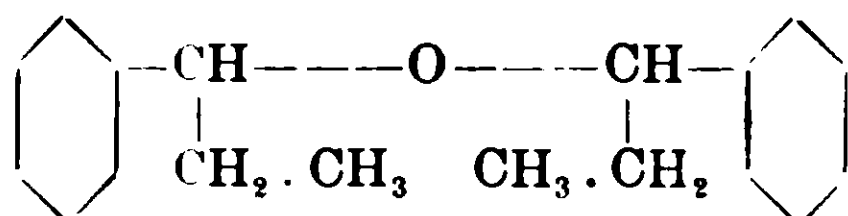
Uno di questi è l'n-propilbenzolo:

$$C_6H_5-CH=CH.CH_3$$

ed è costituito dalla prima porzione ottenuta, della quale per quanto in piccola quantità, ne abbiamo potuto stabilire esattamente il p. di e. di 174°, che è appunto quello dell'n. propilbenzolo; essa inoltre scolora facilmente l'acqua di bromo e la sua formazione si deve a disidratazione dell'etilfenilcarbinolo:

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_3 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.CH=CH.CH_3$$

(1) Berichte der deutsch. chem. Ges. VI, 1007.
(2) Gazz. chim. ital., 16, 310.
(3) Annales de l'Université de Lion, 1901.
(4) Berichte, 37, 2085, 1904.

analogamente a quanto ha osservato E Mameli nell'azione del piperonal sui composti organo-magnesiaci di Grignard [1] e uno di noi (Oddo) [2] nell'azione della benzaldeide sull'ioduro di magnesio-metile piridico. da cui ottenne anche dello stirolo $C_6H_5 . CH = CH_2$.

Il secondo prodotto, formato dalla terza porzione. che abbiamo distillato una seconda volta, corrisponde all'etere dell'etilfenilcarbinolo:

$$C_6H_5-\underset{CH_2.CH_3}{\underset{|}{CH}}-O-\underset{CH_3.CH_2}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5$$

non ancora conosciuto, come ci ha svelato l'analisi e la determinazione del peso molecolare:

Sostanza imp. gr 0,1458: CO_2 gr. 0,4540: H_2O gr. 0,1132

Calc. per $C_{18}H_{22}O$: C 85,06; H 8,60; Trov.: C 84,94: H 8,62

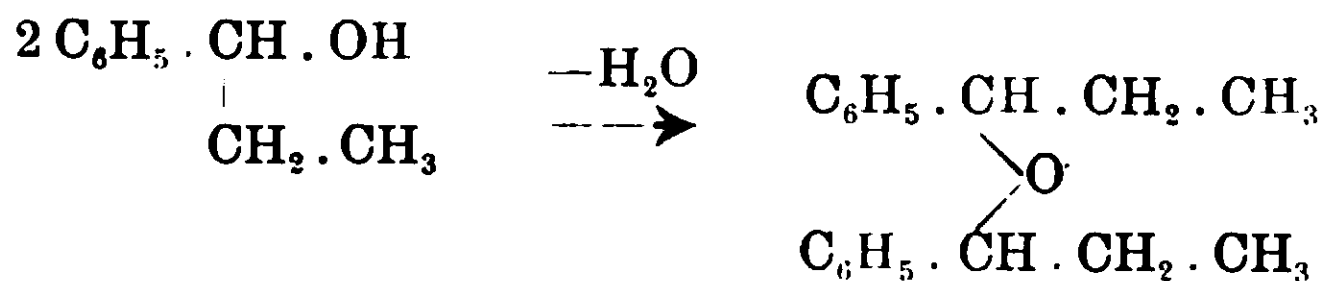
La determinazione del peso molecolare venne fatta crioscopicamente usando come solvente il benzolo.

	C	Δ	P. M. Trovato	P. M. Calcolato
gr.	6,677	1°.439	236.6	254
»	15,538	2°,822	250,2	
»	17.730	3°,215	249.7	

L'etere dell'etilfenilcarbinolo è un liquido denso e distilla a 222° vicino a 30 mm. di pressione. Lasciato a sè dopo alcuni giorni cristallizza in piccoli aghi bianchi con un p. f. di 82°. È molto solubile in etere etilico. benzolo, cloroformio, meno solubile in etere di petrolio ed alcool, insolubile in acqua.

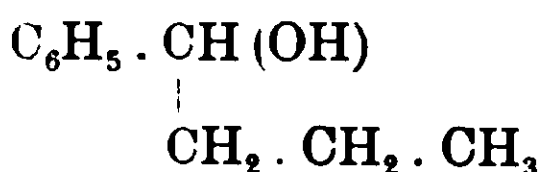
Costituisce l'omologo superiore dell'etere del metilfenilcarbinolo, che è stato pure preparato da uno di noi [3], per la prima volta, nell'azione della benzaldeide sull' ioduro di magnesio metile piridico, e la sua formazione si deve all' eliminazione di una molecola di acqua fra due molecole di carbinolo:

(1) Gazz. chim. ital. 34, I, 358; II, 170 e 409; 35, II. 32.
(2) Gazz. Chim. It., 34, II, 420.
(3) B. Oddo Gazz. Chim. it. 37, pag. 360 (1907).

$$2\,C_6H_5 . \underset{\displaystyle CH_2 . CH_3}{CH . OH} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} C_6H_5 . CH . CH_2 . CH_3 \\ \searrow O \swarrow \\ C_6H_5 . CH . CH_2 . CH_3 \end{matrix}$$

II.

Aldeide benzoica, magnesio e ioduro di propile.

Propilfenilcarbinolo (α-ossi-α-fenilbutano)

$$C_6H_5 . \underset{\displaystyle CH_2 . CH_2 . CH_3}{CH (OH)}$$

Sostituendo all'ioduro di etile, quello di propile non si sono variate le condizioni di esperienza. Abbiamo fatto tre preparazioni seguendo i tre metodi diversi, cioè anzitutto facendo agire l'aldeide sul magnesio e l'ioduro alcoolico in assenza di solventi; in una seconda preparazione si è operato in presenza di benzolo, ed infine nella terza abbiamo impiegato ligroina.

In ogni caso, dopo il solito trattamento del prodotto formatosi, abbiamo isolato dopo accurate distillazioni frazionate le seguenti due porzioni principali:

1. Una porzione che distilla a 118-120° a 20 mm. di pressione.
2. Una porzione che distilla a 208-210° a 30 mm.

La prima è costituita da propilfenilcarbinolo: liquido incoloro, mobile, di odore simile a quello dell'alcool benzilico, identico a quello ottenuto da Marschall e Perkin (1) dall'etilenacetofenone, sodio ed etere acquoso. Analisi:

Sostanza impiegata gr. 0,1968: CO_2 gr. 0,5756; H_2O gr. 0,1586.

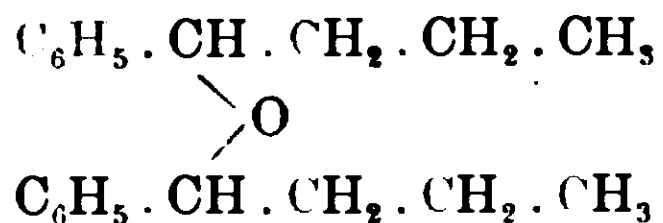
Calc. per $C_{10}H_{14}O$: C 80,00; H 9,33; trovato: C 79,75: H 8,95.

Il propilfenilcarbinolo è stato riprodotto anche da Grignard (2) per azione dell'aldeide benzoica sull'ioduro di magnesiopropile preparato in presenza di etere anidro. Qualche tempo dopo A. Klages (3) lo riottenne con lo stesso metodo e dal suo cloruro $C_6H_5.CHCl.CH_2.C_2H_5$ per riscaldamento con piridina a 125° ne preparò l'idrocarburo non saturo corrispondente: l'1-fenil.buten-1: $C_6H_5.CH{=}CH.C_2H_5$.

(1) J. of. the chem. Soc. LIX, 885.
(2) Annales de Chimie et de Physique 24, 1901.
(3) Berichte 37, p. 2212 (1904)

Nessuno dei due accenna però alla formazione contemporanea di prodotti di disidratazione.

In queste nostre preparazioni invece abbiamo isolato in discreta quantità anche l'etere del fenilpropilcarbinolo:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . CH_2 . CH_2 . CH_3 \\ \quad\quad\quad \searrow O \\ \quad\quad\quad \nearrow \\ C_6H_5 . CH . CH_2 . CH_2 . CH_3 \end{array}$$

ed è costituito dalla seconda porzione da noi raccolta a 208-210° a 30 mm. di pressione. Essa si è solidificata in parte dopo poco tempo in piccoli cristalli aghiformi, bianchi, solubili nei principali solventi organici in acqua e con un p. f. di 131°. La parte non sodificata ridistillata nuovamente a pressione rarefatta, cristallizzò in seguito anch'essa presentando lo stesso p. di fusione.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata 0,1526: CO_2 gr. 0.4764; H_2O gr. 0.1284.

Calcolato per $C_{20}H_{26}O$: C 85.10; H 9,22; trovato C 85,14; H 9,34.

La determinazione del peso molecolare venne fatta crioscopicamente, usando come solvente la benzina.

	C	Δ	P. M. Trovato	P. M. Calcolato
gr.	5,22	1° 011	263	282
»	12,66	2° 421	267	
»	14,87	2°,789	272	

Questo nuovo etere l'abbiamo inoltre ottenuto per disidratazione diretta del propilfenilcarbinolo, col metodo di G. Oddo [1] facendo cioè bollire il carbinolo a ricadere per circa due ore in presenza di un cristallino di cloruro stannoso. Trattando con acqua, estraendo con etere etilico, e distillando a pressione ridotta passa assieme a poche gocce di alcool rimasto inalterato.

Esso costituisce l'omologo superiore dell'etere del feniletilcarbinolo descritto precedentemente.

Aggiungiamo infine che anche nella preparazione del propilfenilcarbinolo si formano delle piccole quantità di butenilbenzolo;

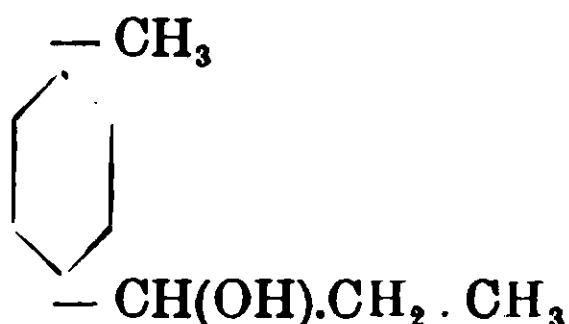
[1] Gazz. chim. ital., 31. I, 285.

le prime porzioni infatti scolorano molto bene l'acqua di bromo e la soluzione di permanganato di potassio.

III

Aldeide paratoluica, magnesio e ioduro di etile.

Etil . p . tolilcarbinolo (1 . metil . 4 . propilol (4¹) benzolo:

$$C_6H_4 \begin{cases} -CH_3 \\ -CH(OH).CH_2.CH_3 \end{cases}$$

Questa preparazione venne fatta usando come solvente l'etere di petrolio; si impiegarono gr. 1 di magnesio e gr. 8 di ioduro di etile, a cui si aggiunse l'etere di petrolio e qualche goccia di aldeide paratoluica (quantità pesata gr. 6). Riscaldando a b. m., dopo un'ebollizione di qualche minuto, la miscela si colora in verde giallognolo e incomincia a formarsi un prodotto giallo verdastro oleoso che si separa al fondo del recipiente. La reazione continua quindi regolarmente anche togliendo il riscaldamento ma aggiungendo a poco a poco l'aldeide. Infine si riscaldò a ricadere per circa un'ora: durante questo tempo si forma una sostanza bruna molto densa, insolubile o poco in etere di petrolio che riveste il magnesio. Infatti dopo il solito trattamento con ghiaccio pesto fino a completa disaggregazione della massa, per aggiunta di acido solforico diluito si sviluppa un po' di idrogeno. Ottenuta in ogni modo la soluzione completa della magnesia formatasi, per aggiunta di etere etilico e agitando per bene in imbuto a rubinetto si separano dei piccoli cristalli ed in discreta quantità.

Sono molto poco solubili sia in etere di petrolio che in etere etilico, più solubili in benzolo e a caldo in ligroina; da questo solvente per raffreddamento cristallizzano molto bene e fondono a 130°; non si sciolgono negli idrati e carbonati alcalini.

Analisi:

I) Sostanza imp. gr. 0,1680: CO_2 gr. 0.4944; H_2O gr. 0,1014.

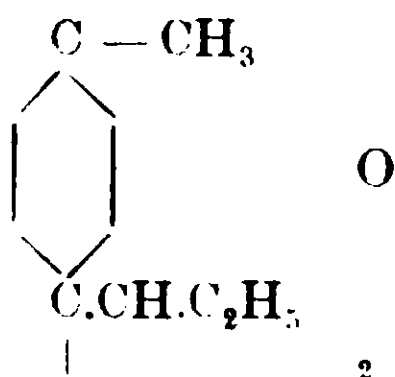
II) Sostanza imp. gr. 0,2159: CO_2 gr. 0.4944; H_2O gr. 0,1309.

	Trovato %	
	I	II
H	6,75	6,79
C	80,25	80,40

Il peso molecolare determinato col metodo crioscopico in soluzione nel benzolo diede:

	C	Δ	P. M. Trovato
gr.	0,849	0,168	257
gr.	3,591	0,691	265

Le percentuali d'analisi, come il peso molecolare non corrispondono per l'etere dell'etilparatolilcarbinolo:

$$\left[C_6H_4 \begin{matrix} C-CH_3 \\ C.CH.C_2H_5 \\ | \end{matrix} \right]_2 O$$

per cui si calcola:

C % 85,04
H % 9,28
Pm. 282

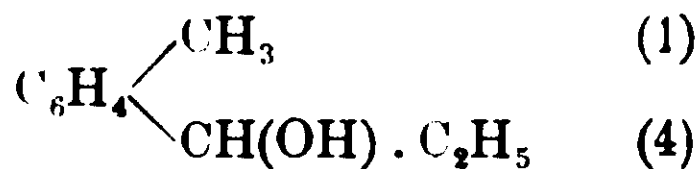
Corrispondono bene invece ad un dimero dell'aldeide paratoluica per cui si calcola:

C % 80,0
H % 6,7
Pm. 240,12

Di questa aldeide si conosce già un polimero, il diparadimetilbenzoino o p. toluoino $CH_3 . C_6H_4 . CO . CHOH . C_6H_4 . CH_3$ (1), ma sia il p. di f. (88°-89°) che i caratteri di solubilità differiscono da quelli del prodotto da noi ottenuto su cui ci limitiamo per ora dal dare altre notizie, essendo nostro scopo principalmente di dimostrare la formazione di carbinoli.

Nella reazione descritta si forma infatti anche l'etilparatolilcarbinolo:

(1) Berichte 22, p. 380, (1889).

$$C_6H_4\begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH(OH) . C_2H_5 & (4) \end{cases}$$

e l'abbiamo isolato dall'estratto etereo, da cui prima si sono separati i cristalli di cui sopra. dopo il solito trattamento con bisolfito alcalino e cloruro di calcio. Eliminati i solventi. l'alcool passa a 128-^{0}130^0 a 35 mm. di pressione. come olio incoloro, denso, di odore molto grato e penetrante, mentre rimane nel pallone a distillare una piccola quantità del prodotto a p. di fusione 130^0.

Analisi:

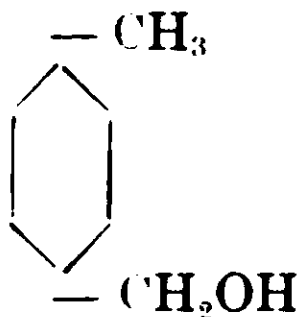
Sostanza impiegata gr. 0,2158: CO_2 gr. 0,6313: H_2O gr. 0.1836.

Calcolato per $C_{10}H_{14}O$: C 80.0; H 9.3; trovato C 80.12; H 9,43.

Il nostro alcool è quindi identico a quello ottenuto da Klages ([1]) per riduzione con amalgama di sodio del chetone corrispondente. Si solidifica, raffreddato con ghiaccio in cristalli incolori e fondono a 14-15^0.

Facciamo notare infine che in una seconda preparazione. in cui è rimasta una maggiore quantità di magnesio inalterato, oltre al carbinolo e alla sostanza a p. di fus. 130^0. siamo riusciti ad isolare ancora un altro prodotto cristallino che purificato dalla ligroina fonde a 60^0.

Il suo punto di fusione, le analisi e tutto il suo comportamento ci hanno mostrato trattarsi dell'alcool paratoluico di Cannizzaro ([2]):

$$C_6H_4 \begin{cases} - CH_3 \\ - CH_2OH \end{cases}$$

Sostanza impiegata gr. 0 2231: CH_2 gr. 0,6420; H_2O gr. 0,1610.

Calcolato per $C_8H_{10}O$: C 78.7; H 8,2; trovato: C 78,48; H 8,08. formatosi evidentemente per riduzione dell'aldeide.

([1]) Berichte, 36, 3692 (2903).

([2]) Ann. Chem. 124, 255.

IV

Paraldeide, magnesio e ioduro di etile.

Alcool isobutilico (2.ossiidrobutano)

$CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CH_3$

L'azione della paraldeide in sostituzione dell'aldeide acetica è stata studiata ma con risultato negativo, per arrivare all'alcool secondario corrispondente alchilato, sia da Grignard impiegando i composti organo-magnesiaci di già preparati in soluzione nell'etere anidro [1], sia da Wagner e Wedinscky [2], facendo uso dei composti organo-zincici.

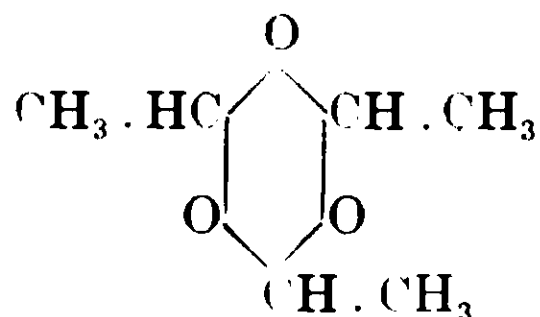
In tutti e due i casi non ha mostrato le proprietà caratteristiche della funzionalità aldeidica, così come non riduce il nitrato di argento ammoniacale e non si combina nè all'ammoniaca, nè ai bisolfiti alcalini.

Era interessante quindi di vedere se fosse stato possibile di farla entrare in reazione direttamente con il magnesio e un ioduro alcoolico impiegando il nostro metodo. Le esperienze non solo ci hanno confermato le previsioni, ma ci hanno mostrato un'attività di reazione che è superiore alle altre aldeidi.

Due ipotesi si possono fare per spiegare questo comportamento della paraldeide:

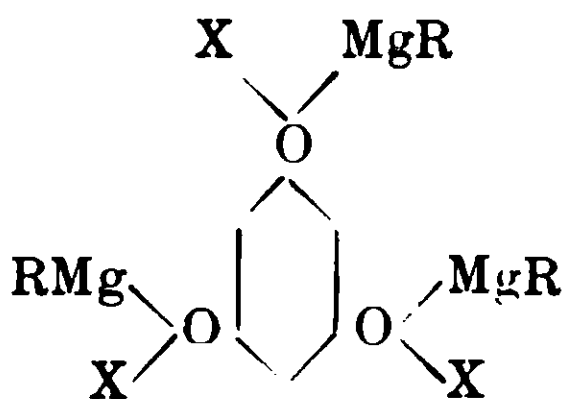
1. che si scinda anzitutto in acetaldeide e che la reazione si debba quindi a quest'ultima;

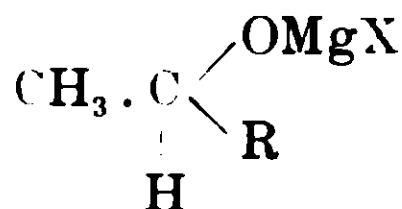
2. che la maggiore facilità di reazione dipenda dalla presenza in un primo tempo della molecola intera:

```
                O
CH3 . HC/   \CH . CH3
        |    |
       O\   /O
          CH . CH3
```

nel qual caso gli ossigeni presentano un vero legame etereo.

Si sarebbe così formato un complesso dello schema seguente:

(1) l. c.
(2) J. für prakt. Chem. (2), XXXIX, 538-

```
        X     MgR
         \   /
           O
          / \
RMg      |   |      MgR
    \ O  |   |  O /
X  /      \ /     \ X
```

il quale poi si sarebbe scisso, per effetto del calore che si sviluppa nella formazione dello stesso composto ossonico, in molecole semplici e del tipo:

$$CH_3 . \overset{}{\underset{H}{C}} \begin{cases} OMgX \\ R \end{cases}$$

I fatti da noi raccolti appoggiano quest'ultima tesi. perchè la paraldeide provoca la reazione fra il magnesio e l'ioduro alcoolico. ad una temperatura inferiore a quella del suo punto di ebollizione (124°), alla quale temperatura non si depolimerizza che solo in parte. La depolimerizzazione avviene invece dopo la formazione del complesso ossonico, data la sua instabilità.

L'operazione venne fatta impiegando per gr. 1 di magnesio. gr. 8 di ioduro di etile e gr. 2,2 di paraldeide.

Sia da sole, che in presonza di benzolo anidro, queste sostanze non reagiscono fra loro anche riscaldando a b. m.; appena invece si aggiunge un cristallino di iodio, la reazione s'inizia e continua così vivamente, che è necessario raffreddare. Si ottiene un olio denso, bruno rossastro. insolubile o quasi nel benzolo che dopo il solito trattamento ci ha fornito una porzione a p. di e 100 101° a 745 mm. di pressione, costituita da alcool isobutilico. Analisi:

Sostanza impiegata gr. 0.2702: CO_2 gr. 0.6420; H_2O gr. 0.3352.

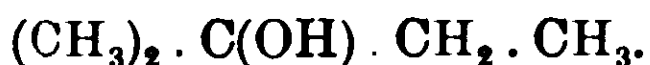
Calc. per $C_4H_{10}O$: C 64,90; H 13,52; trovato %: C 64,80; H 13.77.

Un'altra frazione a p. e. più elevato del carbinolo. scolora avidamente l'acqua di bromo ed il permanganato di potassio e su essa non abbiamo creduto di insistere trattandosi evidentemente di un miscuglio di polimeri dei due idrocarburi non saturi: il butilene normale $CH_3 . CH_2 . CH = CH_2$ e l'isobutilene $CH_3 . CH = CH . CH_3$.

V.

Acetone, magnesio e ioduro di etile.

Dimetiletilcarbinolo (*β.ossi-β-metilbutano*):

$(CH_3)_2 . C(OH) . CH_2 . CH_3$.

Quest'alcool l'abbiamo ripodotto per azione dell'acetone ordinario (gr. 11.6) sul magnesio (gr. 4) e l'ioduro di etile (gr. 32).

Questi due ultimi corpi vennero anzitutto riscaldati a b. m. e poi si aggiunse qualche goccia di acetone: si inizia subito una viva reazione e per poterla regolare è necessario raffreddare ed aggiungere il rimanente acetone a poco a poco e diluito con benzolo [1].

Si ottiene un prodotto di aspetto gelatinoso, che dopo il solito trattamento ci ha fornito. come prodotto principale, in seguito a ripetute distillazioni in apparecchio deflammatore, l'alcool desiderato a p. di e. 99° alla pressione di 753 mm. Analisi:

Sostanza impiegata gr. 0.2855: CO_2 gr. 0.7143; H_2O gr. 0,3433.

Calc. per $C_5H_{12}O$: C 68.12; H 13,63; trovato %: C 68.23; H 13,36.

Da quanto a noi risulta il dimetiletilcarbinolo non è stato preparato col metodo di Grignard.

Per poterlo identificare col carbinolo ottenuto per la prima volta da Popow [2] per azione del cloruro di propionile sullo zincometile. abbiamo cercato di prepararne l'ester acetico. impiegando però non il solito metodo coll'anidride o con l'acido acetico.

E' noto che in questo caso l'esterificazione degli alcooli terziari non avviene in modo normale perchè mentre si forma poco ester si ottengono invece degli idrocarburi della serie etilenica. Il dimetiletilcarbinolo con l'anidride acetica fornisce così dell'amilene [3] e qualora invece si impieghi il cloruro di acetile si ottiene quasi quantitativamente il corrispondente cloruro del carbinolo.

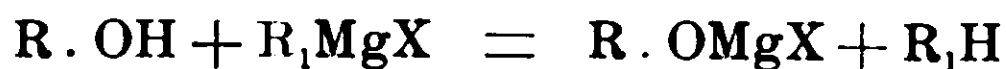
Il metodo da noi impiegato era una modificazione di quello

[1] E' degno di nota il fatto che mettendo le sostanze nel seguente ordine: magnesio, acetone e ioduro alcoolico, la reazione non avviene anche riscaldando a lungo.

[2] Annalen, 145, 292.

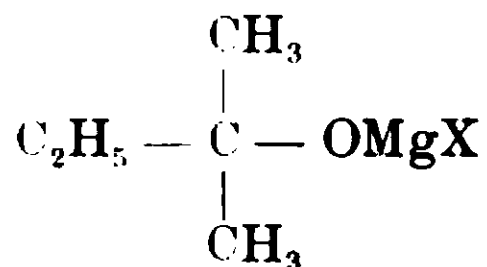
[3] Annalen, 179, 348 e Berichte 15. 2512.

indicato ultimamente da J. Houben [1], e che consiste nel fare agire l'alcool da esterificare prima su un derivato organo-magnesiaco:

$$R.OH + R_1MgX = R.OMgX + R_1H$$

e poi sull'anidride acetica:

$$R.OMgX + (CH_3.CO)_2O = R.O.COCH_3 + CH_3.CO_2MgX$$

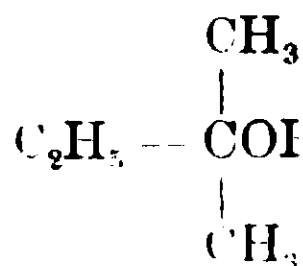
Noi invece di isolare l'alcool, come si richiede con questo metodo, abbiamo fatto agire il cloruro di acetile direttamente sul prodotto della reazione che si ottiene fra l'acetone, il magnesio e l'ioduro di etile, usando come solvente il benzolo. Secondo quanto abbiamo esposto, il prodotto finale che si forma corrisponde alla formola:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 - C - OMgX \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

e l'azione quindi del cloruro acido si sarebbe dovuta svolgere con eliminazione della parte minerale e introduzione dell'acile al posto del gruppo — Mg.X.

L'esperienza intanto nel mostrarci con quanta energia reagisca il cloruro di acetile in queste condizioni, ci ha condotto invece a dei risultati inaspettati: Non si forma l'acetato, ma si ottiene un liquido molto ricco in iodio con p. di eb. vicino a 54° alla pressione di 30 mm.

Appena distillato è incoloro, ma dopo poche ore mette in libertà dello iodio, e lo stesso prodotto si ottiene facendo agire il cloruro di acetile sul composto di condensazione dell'acetone con ioduro di magnesio-etile preparato in presenza di etere etilico.

Le analisi da noi eseguite, ma più ancora il peso molecolare determinato crioscopicamente usando come solvente il benzolo si avvicinano per la formola:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 - COI \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

[1] Berichte, 33, 1736.

ma noi ritorneremo su questa reazione non potendo assicurare la purezza del prodotto ottenuto, data la sua massima facilità a mettere in libertà dello iodio.

L'acetato del dimetiletilcarbinolo venne poi da noi ottenuto per riscaldamento dell'alcool con anidride acetica; seguendo il solito metodo di purificazione siamo riusciti ad isolare una porzione bollente a 124^0 (p. di e. dell'acetato 124^0,5-125^0,5).

VI.

Acetone-magnesio e ioduro di metile.

Trimetilcarbinolo (*β-ossi-β-metilpropane*).

$$(CH_3)_3 \equiv C . OH$$

Quest'alcool, che è stato preparato anche da Grignard, per azione dell'acetone sul metilioduro di magnesio in soluzione nell'etere anidro, l'abbiamo riprodotto in condizioni identiche al precedente carbinolo, ma impiegando come solvente le porzioni di etere di petrolio che passano fra 40-45^0. Dopo scomposizione con ghiaccio del prodotto della reazione, si trattò separatamente la soluzione eterea dalla soluzione acquosa.

In questo modo abbiamo isolato l'idrato $(C_4H_{10}O)_2 . H_2O$ che distillato prima sulla barite e poi sul sodio, ci fornì il trimetilcarbinolo col p. di f. a 25^0. Analisi:

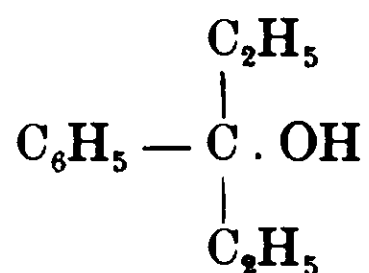
Sostanza impiegata gr. 0,1801: CO_2 gr. 0,4284; H_2O gr. 0,2229.

Calc. per $C_4H_{10}O$: C 64,90; H 13,52; trovato %: C 64,87; H 13,75.

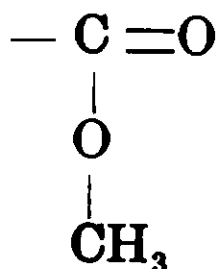
VII.

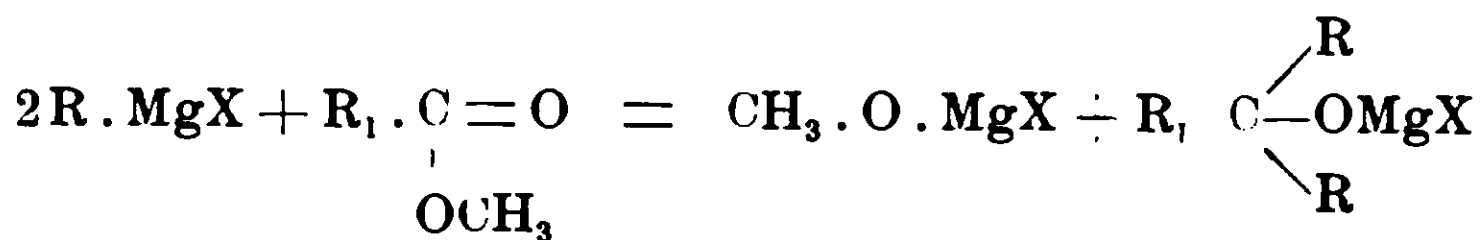
Benzoato di metile, magnesio e ioduro di etile.

Dietilfenilcarbinolo (*γ-ossi-γ-fenilpentane*).

$$C_6H_5 - \overset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} . OH$$

La reazione d'un ester con un composto organo-magnesiaco, si compie, come è noto, tra una molecola del primo per due del secondo.

Il gruppo caratteristico degli esteri:

$$\begin{array}{c} -C=O \\ | \\ O \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

perde anzitutto l' ossialchile e poi fissa un' altra molecola di derivato organo-metallico:

$$2R.MgX + R_1.\underset{\displaystyle OCH_3}{C}=O = CH_3.O.MgX + R_1\,C \begin{array}{l} \diagup R \\ -OMgX \\ \diagdown R \end{array}$$

con formazione di un prodotto che per trattamento con acqua conduce ad un alcool terziario.

Agli stessi risultati siamo noi arrivati provocando la reazione direttamente per azione dell' ester sul magnesio e l' ioduro alcoolico ([1]). A gr. 2 di magnesio ($^1/_{10}$ del peso atomico) si sono aggiunti anzitutto gr. 7 di benzoato di metile ($^1/_{20}$ di molecola) e poi gr. 16 ($^1/_{10}$ di mol.) di ioduro di etile. A freddo non si nota reazione alcuna, ma appena si riscalda a b. m. diviene molto violenta ed è necessario raffreddare esternamente il pallone e diluire con benzolo. Di magnesio non ne restano che piccole quantità se si ha cura alla fine di riscaldare a b. m. per qualche tempo.

Si ottiene un liquido rosso-bruno che trattato al solito modo fornisce per distillazione frazionata una porzione a p. di e. 159-161° a 15 cm. di pressione, e a pressione ordinaria distilla a 220-225°, costituita da dietilfenilcarbinolo. Analisi:

Sostanza impiegata gr. 0.1709 : CO_2 gr. 0,5073; H_2O gr. 0,1447.

Calc. per $C_{11}H_{16}O$; C 80.48; H 9,75; trov. %: C 80,95; H 9,40.

Il difenilcarbinolo è stato riprodotto anche da altri impiegando i composti di Grignard in soluzione eterea ([2]). Noi riteniamo che nelle preparazioni col nostro metodo si formino anche piccole quantità dell'idrocarburo non saturo $C_6H_5C(C_2H_5)=CH.CH_3$ (eto-

([1]) A questo punto ricordiamo una nota di Bruhl (Berichte, 37, 746) secondo cui mettendo insieme magnesio, bromocanfora, ed un eccesso di acetato di metile si ottengono prodotti identici a quelli che si hanno preparando dapprima il composto organo-magnesiaco. Secondo lo stesso autore poi, mentre il magnesio non reagisce sulla bromoformilcanfora, sia in ambiente etereo che benzenico, aggiungendo invece dell'acetato di etile alla soluzione eterea la reazione avviene molto bene. L'acetato di etile eserciterebbe quindi in questo caso un'azione catalitica che lo stesso etere etilico non è capace di esercitare.

([2]) C. r. 137, 758; Berichte 36, 3692; C. r. 138, 154.

(1')-propen (1')-il-benzolo) preparato da Klages [1] per riscaldamento con piridina del cloruro del carbinolo.

Vicino a 200° a pressione ordinaria abbiamo raccolto infatti poche gocce di un olio, incoloro, di odore fortemente aromatico che scolora avidamente l acqua di bromo e il permanganato potassico (Klages dà per l'idrocarburo come p. di e. 197 . 198° a 753 mm.)

VIII.

β-Naftolo, magnesio e ioduro di etile.

Gr. 1 di magnesio in polvere venne mescolato con gr. 7 di β-naftolo ed il tutto riscaldato fino ad ottenere incipiente sublimazione del naftolo. Aggiungendo in seguito a goccia a goccia l'ioduro di etile (quantità pesata gr. 8) si manifesta una reazione molto viva, mentre si sviluppa un gas che brucia (etano) e ciò finchè si è aggiunto tutto l'ioduro alcoolico, che è bene anche diluire con del benzolo [2]. Scomponendo con ghiaccio non si ha ulteriore sviluppo di gas, ma precipita della magnesia assieme al naftolo.

Questo comportamento può spiegarsi ammettendo che in un primo tempo il β-naftolo reagisca nella sua forma chetonica con formazione del composto:

$$C=O\begin{matrix}\diagup MgC_2H_5 \\ \diagdown X\end{matrix} \qquad C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown H\end{matrix}$$

Questo prodotto poi, o trasformandosi immediatamente nell'altro:

$$C\begin{matrix}\diagup OMgX \\ \diagdown C_2H_5\end{matrix} \qquad C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown H\end{matrix}$$

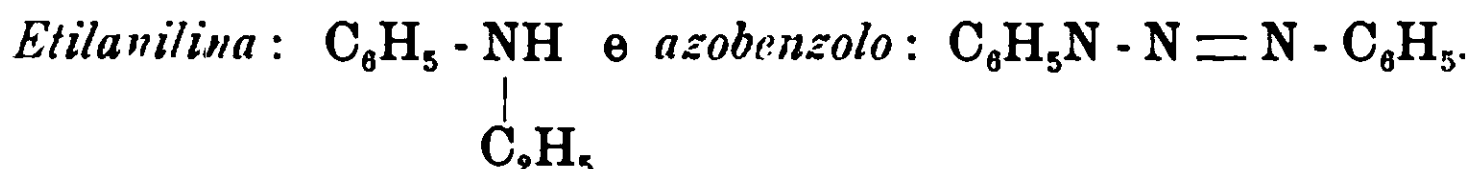
[1] Berichte 36, 3692 (1903).

[2] Operando cautamente siamo riusciti ad isolare una polverina gialla omogenea costituita da iodionaftolato di magnesio.

o perchè si trova in presenza di naftolo a funzione ossidrilica dà luogo a sviluppo di etano ed alla formazione di iodio-naftolato di magnesio. Anche con i composti contenenti un idrogeno facilmente sostituibile, l'azione diretta quindi di essi sul magnesio e l'ioduro alcoolico si svolge in definitiva come quando si fanno agire sui comuni composti di Grignard, cioè preparati di già in soluzione nell'etere, ed analogo comportamento abbiamo trovato infine col nitrobenzolo che veniamo a descrivere per ultimo.

IX.

Nitrobenzolo, magnesio e ioduro di etile.

Etilanilina: $C_6H_5-NH(C_2H_5)$ e *azobenzolo*: $C_6H_5N-N=N-C_6H_5$.

Gr. 2 di magnesio vennero messi insieme con gr. 10 di nitrobenzolo e g. 16 di ioduro di etile e riscaldati a b. m.

La reazione non si inizia se non aggiungendo un granellino di iodio e in seguito va moderata con aggiunta di benzolo. Quando tutto il magnesio è entrato in reazione (è necessario di continuare a riscaldare per circa mezz'ora) la scomposizione con ghiaccio dà una poltiglia bruna giallastra. Trattata con acido solforico diluito ma in modo da non disciogliere completamente il precipitato, in seguito la distillazione a vapor d'acqua ci ha fornito una sostanza oleosa, di cui a pressione ordinaria si è raccolta una porzione fra 200-223°, mentre il residuo del pallone non tarda a rapprendersi in cristalli giallo-rossastri e così allo stato grezzo fondono a 60°.

La porzione oleosa fu trattata con acido cloridrico concentrato. e sbattuta ripetutamente con etere per asportare la porzione d'olio che non si era disciolto nell'acido e che era costituito da nitrobenzolo. Il soluto cloridrico invece trattato con una soluzione concentrata di carbonato sodico, fino a reazione nettamente alcalina, ci fornì un olio rosso bruno che estratto con etere, asciugato su carbonato sodico fuso distilla alla pressione di 15 mm. di Hg. a 135°, 140° ed a pressione ordinaria la maggior parte passa a 205-207°.

Una determinazione di azoto diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,2208: N cc. 22,6 a 16° di temperatura e a 758 mm. di pressione.

Calc. per $C_8H_{11}N$: N 11,57; trovato %: N 11,90.

Corrisponde quindi all' etilanilina e di essa dà infatti la reazione caratteristica descritta da P. Griess; inoltre la sua soluzione cloridrica si intorbida appena con soluzione concentrata di $AuCl_3$ e di $PtCl_4$; è molto poco solubile in acqua e tuttavia comunica a questa reazione alcalina. La stessa base alchilata è stata ottenuta qualche anno fa da uno di noi (Oddo) per azione del nitrobenzolo sull'ioduro di magnesio etile in soluzione nell'etere etilico [1].

Oltre a questa base che si è formata evidentemente, in tutti e due i casi, per un processo di riduzione, seguendo il metodo diretto descritto in questa nota si riesce anche a separare dell' azobenzolo.

La porzione infatti fondente allo stato grezzo a 60° dopo averla purificata dall' acqua ed alcool si presenta in squamette di colore giallo, ranciato, p. f. 68° come l'azobenzolo. Analisi:

Sostanza impiegata gr. 0,1343 : N cc. 18,40 a 20° di temp. e 749 mm. di pressione.

Calc. per $C_{12}H_{10}N_2$: N 15,40; trovato %: N 15.46.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università, agosto 1910.

Sulla conducibilità elettrica degli acidi cloroacetici in soluzione acquosa.

Nota di EFISIO MAMELI.

(Giunta il 10 ottobre 1910).

In relazione a sue ricerche speciali, che verranno pubblicate in seguito, il prof. G. Oddo mi ha dato incarico di studiare la conducibilità elettrica specifica a 25° degli acidi mono-, di-, e tricloroacetico, in soluzione acquosa, prendendo in esame tutta la scala di concentrazioni, che ciascuno di essi può dare, dalle minime alle massime, e di mettere le curve rappresentatrici del fenomeno a confronto con quelle note degli acidi cloridrico e nitrico.

Le misure della conducibilità specifica delle soluzioni, sia diluite che concentrate, incominciate nel 1871 da Kolhrausch e pro-

[1] Oddo, Gazz. chim. ital. 34, 2,436 (1904).

seguite per alcuni anni da lui e dai suoi allievi. non ebbero poi largo seguito sperimentale.

La teoria della dissociazione ionica indirizzò i ricercatori, più specialmente alla misurazione delle conducibilità molecolari nelle soluzioni diluite. Così, mentre si hanno numerosi lavori sulla conducibilità molecolare di svariatissimi corpi in soluzioni diluite. sia acquose che in altri solventi, comprese tra $v = 1$ e $v \gtreqless 1024$ (1), scarse rimasero le ricerche sulla conducibilità specifica di tutta la serie di soluzioni superiori alla normale. che un corpo può fornire sino ad arrivare alle sature.

In quest' ultimo senso e per quanto riguarda gli acidi, dono le prime ricerche di Kohlrausch e dei suoi allievi sugli acidi nitrico, solforico, cloridrico. fosforico. tartarico. acetico, (2), non abbiamo che quelle di Otten (1887) sugli acidi formico. acetico, propionico e butirrico (3), di Veley e Manley (1897), che ripeterono e completarono le conducibilità delle soluzioni di acido nitrico (4) e poi recentemente (1909) quelle di Phillips. che ha ripetuto le conducibilità elettriche delle soluzioni di acido fosforico (5), e quelle di Hill e Sirkar per la conducibilità delle soluzioni di acido fluoridrico (6).

Per i tre acidi cloroacetici. le misure finora eseguite si riferivano esclusivamente alle soluzioni diluite, come si vede nel seguente quadro, ove cronologicamente sono riassunte le diluizioni, le temperature e sono indicati gli autori di tali misure.

(1) Indico, al solito, con v il numero dei litri, in cui è sciolta la grammomolecola della sostanza.

(2) Kohlrausch e Nippoldt, Poggend. Ann. 1869. 138, 280. 379. Grontrian, Pogg. Ann. 1874, 151, 384. Kolrausch e Grontrian. Pogg. Ann. 1875. 154. 1. 215; Kohlrausch. Pogg. Ann. 1876, 159. 233.

(3) Diss. Munchen. 1887.

(4) Phylosophical transactions of Roy. Soc. London. 1898. A. 191, 365.

(5) Journ. chem. Soc., 95. 59.

(6) Chem. Centralblatt, 1910, I, 1105.

TABELLA I.

Acidi cloroacetici (¹)	V	t	
Cl_1,Cl_2.Cl_3	16-1024	25°	Ostwald. Journ. prak. Chem. 1884, 30. 93. 225: 1885, 31, 433; 32. 300; Zeit. phys. ehem.. 1889, 3, 170, 241, 369.
Cl_1	20-20700	14°,1	van't Hoff e Reicher, Z. phys. eh. 1888. 2, 779.
Ci_2	5-8	18°.35°.52°	Arrhenius, Z. phys. ch. 1889, 4. 100.
Ci_3	128-254	18°,5	Nernst e Hohmann, Z phys. eh., 1893. 11, 388.
Cl_2.Cl_3	32-512	0°-25°	Wood, Zeit. phys. ch. 1895. 18, 523.
Cl_1	32-1024	0°-25°	Kortright. Am. chem. Journ. 1896. 18. 365.
Cl_2	20-80	0°-25°	Euler. Z. phys. chem. 1896. 21, 267.
Cl_3	1-128	16°	Rivals, Ann. de Chim. et Phys. 1897. 12, 510; Comp. rend. 1897. 125, 574.
Cl_1.Cl_2,Cl_3	2-200		Bogojawlensky e Tammann. Z. phys. ch. 1898, 27, 461.
Cl_1,Cl_2.Cl_3	32	0°-25°	Jakowkin, Z. phys. eh. 1899, 29, 645.
Cl_2.Cl_3	0,2-1284	12°,5	Hallwachs, Wied. Ann., 1899. 68. 38. 39.
Cl_1	93.4	0°-10°	Carrara, Gazz. chim. ital., 1902. 32. II. 47.
Cl_2,Cl_3	2,2-6.5 × 10^6	18°	Drucker, Z. phys. chem. 1904, 49, 567; 1905. 52, 697.
Cl_3	0,3-16,7	0°	Drucker, Z. phys. chem. 1905, 52 699.
Cl_1.Cl_2.Cl_3	1-1024	25°	Bruni. Z. elektroch. 1908. 14, 701; Bruni e Aita, Rend. Lincei. 1908. 17, II, 302.
Cl_3	2-2048	0°-10°-25°-35°	Jones e Jacbson. Am. chem. Journ. 1908, 40, 395

(¹) Per brevità, indico i tre acidi cloroacetici studiati da ciascun autore soltanto con il numero di atomi di cloro, che ciascuno di essi contiene, cioè, con Cl_1, Cl_2. Cl_3.

Oltrechè in soluzione acquosa, la conducibilità dei tre acidi cloroacetici. o di qualcuno di essi. venne studiata in soluzione di altri solventi, sia anidri, che mescolati con acqua. come l'alcool metilico [1] l'alcool etilico [2], l'acetone [3], l'acido formico [4], l'acido cianidrico [5], il silicato metilico ed etilico, il nitrobenzolo [6]. l'anidride solforosa [7], l'acido solforico [8], ma sempre per soluzioni a concentrazione inferiore alla normale.

Anche sulle densità delle soluzioni acquose degli acidi cloroacetici, che a me occorrevano per poter stabilire le concentrazioni molecolari in volume, in corrispondenza alle concentrazioni percentuali in peso. si avevano pochi dati in letteratura. Infatti, mentre sono numerose le determinazioni di densità delle soluzioni di acido acetico a varie temperature [9], era nota finora una sola serie a 16°. 8 per le soluzioni di acido monocloroacetico [10] ed erano scarse e incidentali per gli altri due acidi cloroacetici, anche qui usati sempre in soluzioni diluite [11].

Io ho determinato sia la conducibilità che la densità delle soluzioni alla temperatura di 25°; ed ho poi riferito la densità al-

(1) Carrara. Gazz. chim. ital.. 1896, 26, 1, 171 ; Carrara e Levi, Gazz. chim. ital., 1900, 30, IL 203 : Zalinsky e Krapiwin, Z. phys. ch.. 1896, 21, 48 ; Schall, Z. phys ch., 1894. 14. 707 ; Morello, Gazz. chim. ital., 1900, 30, I, 261.

(2) Kablukow, Ber. Deut. chem. Gessell. 1892, 25, R, 152 ; Wakemann, Z. phys. ch., 1893, 11. 61 ; Schall, l. c.; Wildermann, Z. phys. chem., 1894, 14, 240 ; Cohen, Z. phys. ch., 1898, 25, 38 ; Carrara e Levi, l. c.. 208 ; Godlewski, Journ. Chimie-Phys. 1905, 3, 403.

(3) Carrara. Gazz. chim. ital., 1897, 27, I, 207 ; Carrara e Levi, l. c., 210; Morello, l. c.. 262.

(4) Zanninowich Tessarin, Gazz. chim. ital. 1896, 26, I, 321 ; Z. phys. chem., 1896. 19, 259.

(5) Kahleuberg e Schlundt, Centralblatt, 1903, I, 1.

(6) Mathews, Centralblatt, 1906, I, 224.

(7) Walden. Zeit. phys. chem., 1903. 43, 401.

(8) Hantzsch, Zeit. phys. chem., 1908, 61, 300 ; Bergius. Z. phys. chem., 1910, 72, 349, 350.

(9) Landolt-Börustein, Physikalisch chemische Tabellen. 1905. 354-355. Reyher, Z. phys. ch., 1888, 2, 749. Hallwachs. Wiedmann. Ann. 1894, 53, 1.

(10) Kohlrausch e Hallwachs, Z. phys. chem., 1893, 12, 538.

(11) Humburg, Z phys. ch., 1893, 12, 406, 412 ; Charpy, Ann. Chim. et phys., 1893, 29, 27, 28, Perkin, Journ. chem. Soc., 1894, 65. 420. Le Blanc e Rohland, Z. Phys. ch., 1889, 4, 557 ; 1896, 19, 265 ; Kanitz, Z. phys. ch., 1897, 22, 431. Hallwachs, Wied. Ann., 1899, 68, 1. Carrara, Gazz. chim. ital., 1900, 30, II, 212. Drucker. Z. phys. chem., 1905, 52, 652.

l'acqua a 4°. I valori ottenuti, operando come verrà indicato nella parte sperimentale, si trovano raccolti nelle tabelle VII, IX e XI.

Le conducibilità specifiche che ottenni dai singoli acidi son rappresentate graficamente nella fig. 1, nella quale le linee punteggiate furono tracciate prendendo come ascisse le concentrazioni percentuali in peso delle singole soluzioni, e come ordinate le conducibilità specifiche in $ohm^{-1}.cm^{-1}$, rappresentate da unità grafiche disuguali e scelte in modo che le tre curve abbiano la stessa altezza sull'asse delle ascisse per renderne immediato il confronto.

Ma affinchè la rappresentazione tenesse conto anche dei rapporti molecolari, sia per i tre acidi da me studiati, sia per gli altri acidi, che piglierò pure in esame, nella medesima fig. 1 ho espresso con linee piene anche la conducibilità specifica in funzione della concentrazione molecolare in volume (per litro), com'era stato fatto già da Kohlrausch [1]. Per facilitare anche qui il confronto, ho fatto risultare queste seconde curve vicine alle precedenti, moltiplicando l'unità di concentrazione molecolare per 10.

I diagrammi completi, che così ho tracciato, mostrano la natura dei fenomeni che avvengono in queste soluzioni. Inoltre un risultato importante ho potuto ricavare da qualche confronto numerico del massimo di conducibilità di ciascuno di questi tre acidi tra di loro e in relazione con quelle degli acidi cloridrico e nitrico, come vedremo.

Passando anzitutto in esame le curve suddette, risulta subito che, anche negli acidi cloroacetici, la conducibilità specifica delle soluzioni acquose è una funzione della loro concentrazione. I valori della conducibilità specifica vanno rapidamente aumentando dalle soluzioni diluitissime fino a quelle contenenti dal 15 al 20 % di sostanza in peso; in seguito per brevissimo tratto crescono meno rapidamente fino a raggiungere il valore massimo. Questo differisce per ciascuno degli acidi cloroacetici, come si vede dall'unito specchietto, ove, a lato delle conducibilità specifiche massime a 25°, che indico con $\varkappa'_{25^\circ}$, sono le relative concentrazioni in peso (c) e le concentrazioni molecolari per litro (m):

(1) Pogg. Ann. 1876, 159; 268. Long, Wied. Ann. 1880, 11, 40.
(2) Per comodità di numerazione, i valori di $\varkappa'_{25^\circ}$ sono moltiplicati per 10^4.

TABELLA II

	$\varkappa'_{25^0}$	c	m
$CH_2Cl.COOH$	168,4	19,7	2,2
$CHCl_2.COOH$	896,0	21,6	1,8
$CCl_3.COOH$	2500,0	27,8	2,0

Dopo aver raggiunto il valore massimo, la conducibilità specifica decresce abbastanza rapidamente per le soluzioni a concentrazione in peso che varia nei tre acidi da 75 a 85 % circa e molto lentamente col crescere successivo delle quantità di acido, per cui si ha, a questo punto, tutta una serie di valori piccolissimi, che verso la fine diventano nulli o quasi, onde la curva presenta un tratto non piccolo a debolissimo angolo di inclinazione sull'asse delle ascisse.

Analiticamente nessuna delle curve, nel suo sviluppo complessivo, presenta analogie con curve geometriche note rappresentabili da equazioni. Mi limiterò a fare osservare che il ramo ascendente di ciascuna, cioè la porzione compresa fra l'origine degli assi e il valore della conducibilità specifica massima, si avvicina molto ad un arco di ellisse. Infatti esso soddisfa, con sufficiente approssimazione, la equazione dell'ellisse:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$$

dove x e y sono le coordinate di ciascun punto della curva, prendendo come assi ortogonali gli assi dell'elisse, a è il valore massimo della conducibilità specifica, corrispondente al semiasse maggiore dell'ellisse e b la concentrazione in peso o molecolare a cui si osserva tale conducibilità massima, corrispondente al semiasse minore. I valori di a e di b sono quelli forniti dallo specchietto precedente.

Portando tutte le curve su uno stesso sistema di assi coordinati come ho fatto nella fig. 2, seguendo, per la costruzione, le stesse norme già indicate per la figura precedente, vediamo che esse si differenziano nella misura crescente con cui progressivamente si allontanano dall'asse delle ascisse, in corrispondenza ai progressivo numero di atomi di cloro che contengono e quindi al peso molecolare dei tre acidi.

Passiamo ora a paragonare i risultati forniti dagli acidi cloroacetici con quelli noti per gli altri acidi monobasici finora studiati che, come ho detto, sono il cloridrico, il nitrico, il formico, l'acetico, il propionico e il butirrico.

Non potendo riunire, per ragioni di spazio, in una sola tavola le curve presentate da tutti questi acidi, ho confrontato nella fig. 3 le curve della conducibilità specifica degli acidi cloroacetici, in funzione della concentrazione molecolare in volume, con quelle degli acidi più energici: cloridrico e nitrico; e nella fig. 4 la curva dell'acido monocloroacetico con quelle degli acidi più deboli: formico, acetico, propionico e butirrico. Per tale rappresentazione, ho naturalmente trasformato i valori ottenuti dai diversi autori, a varie temperature, in quelli corrispondenti alla temperatura di 25°, da me mantenuta in tutte le esperienze, secondo quanto accennerò nella parte sperimentale, dove darò anche le tabelle dei valori relativi a tutti gli acidi esaminati.

Dal confronto delle curve si vede che è comune a tutti gli acidi presi in considerazione il fenomeno, che, con il crescere della concentrazione, si ha un rapido aumento di conducibilità specifica, che raggiunge più o meno presto un valore massimo, per discendere poi fino a valori molto piccoli o nulli.

Ma di fronte a questo carattere generale, presentato indistintamente da tutti gli acidi, si hanno delle peculiarità, che possono servire a differenziare gli acidi di natura diversa.

Infatti le curve degli acidi cloridrico e nitrico, partendo dall'origine degli assi, salgono più rapidamente che negli acidi cloroacetici, coincidendo tra loro in gran parte del tratto ascendente [1]. Il valore della loro conducibilità massima $\varkappa'_{25^\circ}$ si ha a una concentrazione molecolare (m) maggiore che negli acidi organici considerati, eccetto il formico, come si rileva nella

(1) Kohlrausch, Pogg. Ann., 1876, 159, 268; Wied. Ann., 1879, 6, 145. Vedi anche osservazioni precedenti di Quincke (Pogg. Ann., 1872, 144, 178), di Kohlrausch e Grontrian (Pogg. Ann., 1875, 154, 233).

TABELLA III.

	χ'_{25°	c	m
HCl	8440	18,9	5,7
HNO_3	8610	31	5,8
$CCl_3 . COOH$	2500	37,8	2,0
$CHCl_2 . COOH$	896	21,6	1,8
$CH_2Cl . COOH$	168,4	19,7	2,2
$H . COOH$	120	30	7,0
$CH_3 . COOH$	18,2	15	2,5
$C_2H_5 . COOH$	13,3	10	1,4
$C_3H_7 . COOH$	11,7	10	1,15

E inoltre nel tratto discendente della curva dell'acido nitrico manca o quasi la porzione a debolissima inclinazione sull'asse delle ascisse, che abbiamo riscontrata negli acidi cloroacetici e che si trova pure negli altri acidi organici esaminati, eccettuato anche qui il formico.

Ma la differenza più caratteristica si ha tra gli acidi inorganici considerati e gli acidi cloroacetici, tenendo conto del rapporto, che presentano i valori delle conducibilità specifiche massime da una parte ed i coefficienti di affinità già noti dall'altra.

E' noto come il grado di affinità dei diversi acidi si sia misurato in vari modi, cioè per mezzo o della conducibilità elettrica in soluzione diluita, o della velocità di catalisi che provocano nell'acetato di metile, o della velocità d'inversione dello zucchero, e che se i coefficienti, che così si ottengono con ciascuno di questi processi, si riferiscono ad uno stesso termine di paragone, si hanno, per ogni acido, valori sensibilmente eguali.

Confrontiamo i rapporti fra i valori medii di questi coefficienti [1], con i rapporti fra i valori della conducibilità specifica massima dei diversi acidi a 25°, già riportati nella tabella III.

Si vede allora che nei tre acidi cloroacetici i rapporti fra i valori della conducibilità specifica massima sono, per ciascuno di essi, eguali a quelli che si hanno dai valori medii dei coefficienti

[1] I rapporti fra i valori medii dei coefficienti di affinità, che userò nelle tabelle seguenti sono calcolati sulle cifre date da Ostwald, Journ. prakt. Chem., 1884, 30, 95.

di affinità, prendendo, in entrambi i casi, il valore dell'acido monocloroacetico eguale all'unità:

TABELLA IV.

	Rapporto dei coefficienti di affinità medii	Rapporto dei valori di conducibilità massima
$CH_2Cl.COOH$	1	1
$CHCl_2.COOH$	5.37	5,32
$CCl_3.COOH$	14,72	14.85

Inoltre indicando con 100 il massimo di conducibilità dell'HCl, quello dell'HNO_3 risulta anch'esso quasi 100; invece quello degli acidi cloroacetici, per raggiungere il valore dei rispettivi coefficenti di affinità, deve essere moltiplicato per un fattore comune, che risulta di circa 2,33 (¹).

TABELLA V.

	Rapporti dei coefficenti di affinità medii	Rapporti delle conducibilità specifiche massime a 25°	Rapporti delle conducibilità specifiche massime a 25° moltiplicati per 2,33
HCl	100	100	—
HNO_3	97,2	102	—
$CCl_3.COOH$	68.63	29.62	69,01
$CHCl_2.COOH$	25.13	10.62	24.74
$CH_2Cl.COOH$	4,68	2,00	4,66

L'importanza di questo nuovo fattore comune risulta non soltanto daï comportamento analogo dei tre acidi cloroacetici, da cui venne calcolato, ma anche dal comportamento dagli altri acidi organici monocarbossilici rammentati sopra, cioè l'acetico, il propionico ed il butirrico, i cui rapporti fra i valori di conducibilità massima, moltiplicati per un fattore quasi eguale a quello ora fissato, si avvicinano ai rapporti corrispondenti ottenuti dai loro coefficienti di affinità, quantunque questo non si possa affermare che

(¹) Poichè, come abbiamo visto precedentemente, il primo tratto ascendente delle curve esaminate si può riferire analiticamente all'equazione dell'ellisse, nella quale il semi-asse maggiore a è dato dall'ordinata di $\varkappa'_{25°}$, così in tale equazione si potrebbe rappresentare a, in funzione del coefficiente medio di affinità.

in linea generale, perchè lo studio della conducibilità specifica di tali acidi richiede, dal punto di vista del presente lavoro, maggior numero di determinazioni di quelle finora conosciute.

A questo comportamento, che porta ad ammettere una distinzione netta tra acidi inorganici veri e propri, completamente ionizzabili e acidi carbossilici, fa alquanto eccezione l'acido formico, il cui comportamento è intermedio, come intermedia è la sua costituzione fra un tipo di acido e l'altro.

Aspettando che questi fatti possano ricevere più larga conferma in altri lavori, mi limiterò qui, da parte mia, soltanto ad accennare fin da ora che essi trovano spiegazione nella differenza di costituzione, che, nel suo noto lavoro sulla mesoidria, il Prof. G. Oddo (¹) fu indotto a proporre per gli acidi direttamente ionizzabili, quali sono quelli inorganici presi in esame in questa memoria e quelli carbossilici i quali, secondo quella ipotesi, diventano ionizzabili solo dopo avere addizionato acqua, come sarà dimostrato in apposito lavoro.

Noterò infine incidentalmente che, se rappresentiamo le variazioni della densità delle soluzioni degli acidi mono-di e tricloroacetico, in funzione delle concentrazioni, come ho fatto nella fig. 5, otteniamo delle curve a sviluppo analogo, che rivolgono tutte la convessità verso l'asse delle concentrazioni, che non si incontrano tra di loro e che sono disposte secondo l'ordine crescente dei numeri di atomi di cloro, che contiene la molecola o, ciò che, in questo caso, equivale, secondo il peso molecolare degli acidi esaminati. Ma su queste relazioni e su quelle fra densità, conducibilità elettrica e fenomeni di ionizzazione mi riservo di continuare le ricerche. Così pure mi riservo di determinare i coefficienti di temperatura per gli acidi ora studiati, mettendoli in relazione con i punti di inflessione delle curve (²).

PARTE SPERIMENTALE.

Il metodo usato per la determinazione delle conducibilità specifiche delle soluzioni acquose degli acidi cloroacetici fu quello ordinario di Kohlrausch, a corrente alternata e con ricevitore te-

(¹) Gazz. chim. ital., 1907, *37*, I, 93.
(²) Jones, Z. phys. chem., 1910, 74, 338.

lefonico. Il filo di misura ed il reostato che poteva arrivare a 11111 ohm, erano riuniti in un ponte a rullo della Casa Hartmann e Braun di Francoforte, che permetteva di decuplicare la lunghezza del filo di misura. Le soluzioni venivano introdotte in una cellula cilindrica a elettrodi circolari distanti un cmc. mantenute alla temperatura di 25°, immergendole in un grande termostato. Gli elettrodi venivano riplatinati spesso. Ogni valore risulta dalla media di 3 a 5 determinazioni con resistenze diverse. La capacità dell'apparecchio veniva controllata ogni giorno con soluzioni $^{N}/_{10}$ di KCl. I valori delle conducibilità specifiche ottenuti per soluzioni a concentrazioni debolissime concordano con quelli già noti a 25° e accennati nella tabella I.

La densità venne misurata con picnometri di 20 o 25 cmc. previamente controllati. Prima di ciascuna pesata, i picnometri venivano tenuti immersi per mezzora nell'acqua del termostato a 25°. Facendo il rapporto del peso delle soluzioni a 25° con il peso dell'acqua a 25°, si aveva il valore di $d^{25^\circ}_{25^\circ}$, che poi, moltiplicato per il peso specifico dell'acqua a 25° (1,002938), mi fornì il valore di $d^{25^\circ}_{4^\circ}$.

L'acqua che servì per ottenere le soluzioni degli acidi cloroacetici, era stata preparata secondo le norme consuete, perchè avesse debole conducibilità. Dopo una prima distillazione in alambicco comune, fu distillata una seconda ed una terza volta in storta di vetro di Jena, collegata a refrigerante pure di vetro di Jena. La seconda distillazione fu eseguita in presenza di piccole quantità di permanganato potassico, la terza distillazione in presenza di piccole quantità di idrato baritico. L'acqua veniva ricevuta in bottiglie di vetro di Jena, precedentemente trattate a lungo col vapor dell'acqua. Così, del pari, furono curate tutte le altre precauzioni durante l'uso, perchè non assorbisse anidride carbonica. Così preparata, l'acqua da me usata aveva una conducibilità variabile fra 1.3×10^{-6} e 1.6×10^{-6}, che fu sottratta dai valori di conducibilità ottenuti poi con le soluzioni degli acidi cloroacetici.

Per le diverse soluzioni si usavano acidi purificati ripetutamente per distillazione.

Le frazioni provenienti dalla distillazione venivano raccolte in un palloncino di vetro sottile a tappo smerigliato, previamente

pesato. Il palloncino veniva lasciato raffreddare in essiccatore, con che nel caso dell'acido mono- e tricloroacetico, la massa cristallizzava. Dopo nuova pesata si aggiungeva acqua tridistillata e si pesava ancora. Si aveva così una soluzione a concentrazione nota, di cui si prelevava una porzione per determinare la conducibilità elettrica ed un'altra porzione per determinare la densità. La soluzione rimasta nel palloncino veniva pesata, addizionata di una nuova quantità di acqua tridistillata, e si pesava nuovamente. Si aveva quindi una seconda soluzione che si assoggettava alle stesse ricerche e così di seguito. Partendo così da soluzioni concentrate si poteva ottenere un numero considerevole di soluzioni progressivamente più diluite, ma le successive diluizioni non furono spinte mai troppo oltre, per non cumulare eventuali errori, per quanto le quantità di acido prelevate per la preparazione della prima soluzione di ciascuna serie fossero in generale rilevanti, come indicherò in seguito. Nessuna delle soluzioni anche dopo vari giorni di uso, alla luce, fornì precipitato col nitrato di argento.

Nelle tavole che seguono userò le seguenti indicazioni:

M = peso molecolare dell'acido,

c = concentrazione dell'acido in 100 parti in peso di soluzione.

$d_{\frac{25^\circ}{25^\circ}}$ = densità della soluzione a 25° rispetto all'acqua a 25°,

$d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}}$ = densità della soluzione a 25° rispetto all'acqua a 4°.

$m = \frac{10\,c\,d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}}}{M}$ = concentrazione molecolare in un litro di soluzione.

v = il numero dei litri, in cui è sciolta la grammomolecola,

$\varkappa_{t^\circ}$ = conducibilità specifica delle soluzioni a t°, in $ohm^{-1}\ cm^{-1}$,

k_{t° = conducibilità specifica delle soluzioni a t°, in unità di mercurio.

I numeri fra parentisi furono ottenuti per interpolazione grafica.

Acido monocloroacetico.

L'acido monocloroacetico da me usato proveniva dalla Casa Schuchardt. Dopo averlo tenuto in essicatore nel vuoto per vari giorni, fu distillato frazionatamente, a pressione ordinaria. Dopo piccola quantità, passò quasi completamente a 186-187°.

Nel preparare le soluzioni di acido monocloroacetico, come nel diluirle, talvolta osservai che il liquido si presenta opalescente, specialmente quando all'acido o alla soluzione si aggiungono piccole quantità di acqua, meno frequentemente quando l'acqua si aggiunge in quantità notevole. Talvolta, con l'agitazione, l'opalescenza scompare, talvolta permane. Per quanto riguarda la concentrazione ho osservato questo fatto nel preparare soluzioni a svariate concentrazioni, sia per soluzione diretta, come per diluizione di soluzioni più concentrate. Col riposo, spesso le soluzioni opalescenti lasciano un piccolo deposito bianco, mentre il liquido si schiarisce. Tali soluzioni opalescenti non furono usate per le determinazioni di conducibilità.

Indico nella seguente tabella le diverse soluzioni di partenza adoperate, segnando il numero di soluzioni più diluite che ciascuna di esse fornì per successive aggiunte di acqua.

TABELLA VI.

	$CH_2Cl.COOH$	H_2O	c	Numero delle soluzioni fornite
A	gr. 41,1251	gr. 10,8466	79,149	24
B	» 34,9758	» 6.2392	84,862	2
C	» 24,3503	» 4.6311	84,020	7
D	» 23,4091	» 5.2104	81,794	4
E	» 61,7271	» 37,9289	61,940	6
F	» 58,8731	» 9,6392	85,937	7

Nella tabella seguente raccolgo i risultati ottenuti nelle determinazioni della densità e della conducibilità elettrica. Le lettere scritte nella seconda colonna si riferiscono alle sei soluzioni di partenza indicate nella tabella VI; il loro indice al numero ordinativo della soluzione adoperata.

TABELLA VII.

$CH_2Cl.COOH$ M = 94,49

		c	$d_{25°}^{25°}$	$d_{4°}^{25°}$	m	$10^4 . \varkappa_{25°}$
1	F_7	0.051	1,0002	1,0031	0.0054	8.474
2	F_6	0.102	1.0004	1,0033	0,0108	12.53
3	C_7	0,336	1,0013	1.0042	0.0357	24.48
4	D_4	0.403	1,0015	1.0044	0,0428	28.30
5	A_{24}	0,727	1,0025	1,0054	0,0774	38.52
6	A_{23}	1,017	1,0038	1,0067	0,1084	46.51
7	D_3	1.204	1,0044	1,0073	0,1284	51,07
8	C_6	1,541	1,0056	1,0086	0,1645	58,47
9	A_{22}	2,115	1,0077	1.0107	0,2262	69,17
10	F_5	3,046	1,0111	1,0141	0 3269	82.52
11	C_5	3,915	1.0143	1,0173	0,4215	93,27
12	A_{21}	4.555	1,0166	1,0195	0.4915	99,97
13	A_{20}	5 148	1,0187	1.0216	0,5566	106,56
14	A_{19}	5.869	1,0214	1.0243	0,6362	112,55
15	D_2	6,892	1,0253	1,0283	0.7500	120,71
16	A_{17}	7.723	1.0282	1,0312	0.8428	125,67
17	F_4	8,325	1,0302	1,0332	0,9103	129,38
18	A_{16}	9,065	1,0330	1,0360	0.9939	133,69
19	A_{15}	10,233	1,0373	1.0403	1.1266	141,00
20	A_{14}	11.558	1,0419	1,0450	1,2828	148,0.
21	F_3	12.417	1,0456	1.0487	1,3781	152 88
22	A_{13}	13,208	1,0482	1,0513	1,4695	156,00
23	C_4	13,916	1,0506	1.0537	1,5518	158,37
24	A_{12}	16,264	1,0602	1,0633	1,8302	164,67
25	A_{11}	18,641	1,0690	1,0721	2.1150	167,99
		(19.7)	(1,0634)	(1,0665)	(2.2235)	(168.40
26	A_{10}	21.086	1,0790	1,0822	2.4150	167.91
27	A_9	23.654	1,0888	1 0920	2,7336	165,79
28	A_8	26.559	1.1005	1.1037	3,1023	161.70
29	E_6	28,183	1.1065	1,1097	3,3098	158,16
30	A_7	29,849	1,1132	1,1165	3.5269	155,00
31	E_5	33,374	1.1273	1,1306	3.9933	146,23
32	C_3	35,030	1,1336	1,1369	4,2148	142,00
33	E_4	39,221	1,1513	1.1547	4,7929	128.60
34	D_1	39,633	1.1527	1.1561	4.8492	127,22
35	A_4	43.850	1,1702	1,1736	5.4463	113,22
36	E_3	44.869	1.1750	1,1785	5,5962	109,08
37	A_3	49,496	1,1950	1.1985	6.2780	91,91
38	E_2	52.682	1,2091	1.2127	6.7613	79,54
39	B_1	56,031	1.2236	1.2272	7,2771	68,02
40	C_2	59.970	1,2425	1,2462	7.9093	54,39
41	E_1	61.940	1.2510	1,2547	8,2248	48,22
42	A_1	64.477	1,2625	1,2662	8,6402	40.19
43	F_2	69,258	1,2843	1,2881	9,4413	28.33
44	C_1	73,840	(1,3054)	1,3092	10,2309	18.10
45	A	79.149	(1,3306)	1,3345	11.2831	9.94
46	D	81,794	(1.3442)	1.3481	11.6696	6,77
47	B	84.862	(1,3594)	1.3634	12.2448	4,20
48	F_1	85,937	1.3645	1,3685	12,4463	4.06

Acido dicloroacetico.

L'acido dicloroacetico, dal cloralio. di Kahlbaum fu distillato due volte frazionatamente a pressione ridotta (1). Usai la porzione che passò a 144° a 4 cm. di Hg.

Le prime determinazioni di conducibilità furono fatte sull'acido dicloroacetico anidro, come era stato ottenuto dalla distillazione. Anche inserendo nel circuito il massimo di resistenza, di cui potevo disporre non ottenni il silenzio al telefono e lo stesso avvenne nelle soluzioni fortemente concentrate (99-98.5 %).

Le soluzioni iniziali adoperate furono le seguenti.

Tabella VIII.

	$CHCl_2 . COOH$	H_2O	c	N. delle soluz. fornite
A	gr. 27.3908	0.4272	98,464	23
B	» 14.1561	18,5431	44,073	3
C	» 6,9870	16.8219	29.346	3

I risultati ottenuti sono riuniti qui sotto:

Tabella IX.

$CHCl_2 . COOH$ $M = 128,94$

		c	$d_{25°}^{25°}$	$d_{4°}^{25°}$	m	$10^4 . \varkappa_{25°}$
1	A_{23}	0.589	1,0021	1,0050	0.0459	116,24
2	A_{22}	1,299	1.0056	1,0086	0.1016	210.89
3	A_{21}	2.737	1,0124	1.0154	0,2155	352,25
4	A_{20}	5.381	1.0243	1,0272	0.4287	537.29
5	B_3	8,009	1,0361	1.0391	0.6454	665,88
6	A_{19}	10.383	1,0467	1,0498	0.8454	751.21
7	C_3	12 508	1,0560	1.0591	1,0274	796 28
8	A_{18}	16.009	1,0721	1.0752	1,3345	875,08
9	B_2	18.860	1.0861	1,0893	1,5933	892,27
		(21,6)	(1,0984)	(1.1016)	(1 845)	(896,0)
10	C_2	23.327	1,1064	1.1096	2.0074	894.33
11	C_1	29,346	1.1360	1,1393	2.5930	858,09
12	A_{15}	31.330	1.1463	1.1496	2,7933	837.73
13	A_{14}	38 220	1.1814	1,1849	3,5122	738,97
14	A_{13}	43,868	1.2119	1.2155	4.1354	634,23
15	A_{12}	49,083	1.2400	1.2436	4.7340	531.33
16	A_{11}	55,772	1,2782	1.2819	5,5448	391.04
17	A_{10}	61.847	1,3152	1,3190	6,3267	269,57
18	A_9	70,216	1.3669	1.3709	7.4654	133,11
19	A_8	77,599	1,4150	1.4192	8,5411	54,23
20	A_7	81.851	1,4438	1,4481	9.1925	27,52
21	A_6	86,421	1,4754	1.4797	9,9176	10,94
22	A_5	89,695	1.4969	1,5013	10.4435	4,55
23	A_4	93,270	1,5224	1.5269	11,0450	1,25
24	A_3	95,149	1,5337	1,5382	11,3508	0,466
25	A_2	97,067	1.5474	1.5519	11.6828	0,096
26	A_1	98,464	—	—	—	0
27		100,000	—	—	—	0

(1) Durante il riscaldamento, il liquido prima incoloro, assunse una colorazione rossa, che passò con le prime gocce nel distillato. Le prime porzioni rosee così ottenute ridistillate non indicarono col loro punto di ebollizione, la presenza di un eventuale prodotto a p. e. inferiore a quello dell'acido di-

Acido tricloroacetico.

Il prodotto fornito da Kahlbaum fu distillato frazionatamente a pressione ridotta. Si usò la frazione che passò a 141-142° a 2,5 cm. di Hg.

Le soluzioni iniziali furono le seguenti:

TABELLA X.

	$CCl_3.COOH$	H_2O	c	Numero delle soluzioni fornite
A	gr. 69.0577	gr. 4,5598	93,819	13
B	» 39.4903	» 4,2979	90,185	11
C	» 68.3682	» 4.1033	94.338	20
D	» 36.8965	» 5.1432	87,765	6
E	» 31.2290	» 14,7936	67,856	7

Le determinazioni di densità e di conducibilità specifica sono raccolte nella seguente tabella.

TABELLA XI.

$CCl_3 . COOH$ $M = 163,39$

		c	$d\frac{25°}{20°}$	$d\frac{25°}{4°}$	m	$10^4.\chi_{25}$
1	C_{19}	0.646	1.0044	1.0063	0,0398	108,46
2	C_{18}	1,920	1,0100	1.0130	0.1190	375.15
3	A_{12}	2,275	1,0119	1,0149	0,1413	461.29
4	C_{17}	4,228	1,0210	1.0230	0.2650	800.60
5	A_{11}	5,640	1.0287	1.0317	0.3561	1035,36
6	C_{16}	10.049	1,0509	1.0540	0,6482	1650,01
7	C_{15}	11,157	1.0574	1.0605	0.7242	1781,02
8	A_{10}	12.893	1,0664	1,0695	0,8439	1975,01
9	C_{14}	15,703	1.0817	1,0849	1,0427	2238,00
10	C_{13}	20,317	1,1070	1.1102	1,3805	2450,01
11	C_{12}	24.517	1.1309	1,1342	1.7019	2492,56
12	E_6	26,869	1,1440	1.1473	1,8867	2497,30
		(27,80)	(1,1494)	(1,1528)	(1.962)	(2500,00)
13	C_{11}	28.353	1.1527	1,1561	2.0062	2498.10
14	E_5	29.695	1.1600	1.1634	2,1144	2496.32
15	E_4	31.986	1,1730	1.1764	2.3030	2490.11
16	D_6	33.917	1,1840	1.1875	2,4650	2470,10
17	C_9	34.135	1,1854	1.1889	2,4838	2467.40
18	D_5	35,962	1,1960	1,1995	2.6401	2445.11
19	C_6	37,219	1,2039	1,2074	2,7504	2422.10
20	B_{10}	38.976	1,2141	1,2177	2.9048	2356.16
21	E_3	40.006	1.2200	1.2236	2,9960	2310.10
22	C_4	43,812	1.2439	1,2476	3.3454	2120,12
23	A_6	46,319	1.2595	1.2632	3,5810	2000,11
24	B_8	47.696	1,2681	1.2718	3,7126	1907,50
25	D_2	52.221	1,2960	1.2998	4,1543	1609.00
26	A_5	56 139	1.3230	1,3268	4,5587	1380,01
27	E_2	59,571	1,3470	1.3509	4.9253	1185,10
28	B_7	60.675	1,3540	1,3580	5,0429	1121.11
29	C_3	62.900	1,3686	1.3726	5,2841	994,80
30	A_4	66.450	1.3950	1.3991	5.6901	734.36
31	E_1	67 856	1,4060	1,4101	5,8562	651,01
32	B_6	70,316	1.4250	1,4292	6,1507	520,40
33	B_5	73.361	1.4480	1,4523	6.5207	387.66
34	B_4	78.031	1.4840	1.4884	7,1082	206.27
35	B_3	81.906	1,5151	1,5196	7,6175	104 00
36	B_2	83,717	1,5290	1.5335	7.8573	69,79
37	C_2	84.107	1,5320	1.5365	7,9093	64.49
38	B_1	85,183	1.5409	1.5454	8.0569	48,46
39	D_1	87,765	1.5620	1 5666	8,4150	22,86
40	B	90.185	1,5813	1,5859	8,7536	8,22
41	A_2	90.597	1,5852	1.5899	8.8157	6,74
42	A_1	92.348	1.5995	1.6042	9.0669	2,52
43	C_1	93,569	1,6100	1,6147	9.2469	1,32
44	A	93,819	1.6122	1,6169	9,2843	0.90
45	C	94,338	1.6160	1,6207	9.3570	0,60

* *
*

Riporto ora i valori, che mi servirono a tracciare le curve delle conducibilità specifiche a 25°, in funzione della concentrazione molecolare in volume per gli acidi nitrico, cloridrico, formico, acetico, propionico e butirrico, che ho confrontato con i tre da me studiati.

Siccome le conducibilità specifiche degli acidi sunnominati erano state determinate, per la maggior parte, a temperature differenti da 25°, così dovetti trasformare i valori ottenuti dai diversi autori nei corrispondenti valori relativi alla temperatura di 25°. Usai la formola

$$\varkappa_{25^0} = \varkappa_{t^0} \left[1 + \alpha (25^0 - t^0)\right]$$

oppure l'altra

$$\varkappa_{25^0} = \varkappa_{t^0} \left[1 + \alpha (25^0 - t^0) + \beta (25^0 - t^0)^2\right]$$

a seconda delle indicazioni date dai singoli ricercatori.

Per calcolare i valori delle conducibilità specifiche a 25° delle soluzioni di acido nitrico, sono partito dalle determinazioni fatte da Veley e Manley [1] a 15°, più estese, per quanto riguarda la concentrazione, di quelle di Kohlrausch e Grontrian [2]. I numeri dati da Veley e Manley furono trasformati in unità $\text{ohm}^{-1} . \text{cm}^{-1}$, moltiplicandoli per 10630 e poi fu ad essi applicata la formola di correzione della temperatura, usando i coefficenti di temperatura indicati dagli stessi autori [3].

Per calcolare le corrispondenti concentrazioni molecolari *m*, in mancanza delle densità delle soluzioni a 25°, feci uso dei valori ottenuti da una doppia interpolazione, rispetto alla temperatura ed alla concentrazione, delle densità a 24°,2, rispetto all'acqua a 4°, fornite da Veley e Manley [4].

I valori ottenuti sono riuniti nella tabella seguente.

[1] Phylosophical trans. Roy. Soc. London, 1898, A. 191, 392.
[2] L. c.
[3] L. c. 391.
[4] Riportate in Landolt-Börnstein Phys. chem. Tabellen, 1905, 325.

TABELLA XII.

HNO_3 $M = 63,02$

c	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$	m	$10^8.K_{15^\circ}$	$10^4\alpha$	$10^6\beta$	$10^4.\chi^{25^\circ}$
1,30	1.0040	0.207	632,06	204	−238	793.0
3,12	1,0136	0,502	1440.6	205	−244	1807.9
5,99	1.0290	0.978	2618.1	200	−237	3273.7
10.13	1,0530	1.693	4079.2	192	−224	5071,6
15,32	1.0833	2,633	5460,5	184	−206	6753,0
20,11	1,1[illegible]27	3,551	6363,8	182	−206	7991.8
25,96	1.1500	4.737	6875.7	169	−165	8423.5
30.42	1,1786	5.689	7008,2	174	−183	8609,6
(31,00)		(5,8)				(8610,0)
33,81	1.2030	6,454	6962.8	177	−188	8572.4
35,90	1,2160	6.927	6857.6	178	−184	8453,1
39.48	1.2381	7,756	6648,5	181	−186	8215,1
45,01	1,2743	9.101	6225,9	183	−190	7703.5
51.78	1,3156	10,810	5554,2	198	−225	6940,3
53.03	1.3231	11.134	5449,8	211	−275	6856.2
58.20	1.3500	12,467	4908,8	210	−277	6169,3
61.20	1,3646	13,252	4665.1	190	− 77	5863,0
65.77	1,3867	14,472	4060,3	208	−292	5087.8
69,53	1,4028	15.477	3728,7	177	−228	4574,8
73,82	1,4237	16,677	2877,0	174	−237	3517.9
76.59	1.4340	17,428	2613,5	153	+ 6	3213.2
78.96	1,4410	18,055	1945,1	206	−377	2415,6
84.08	1,4570	19.439	1152,2	166	−226	1400,4
86,18	1,4660	20.048	930,86	161	−212	1127.8
87,72	1.1736	20,512	706,23	177	−294	861,6
89,92	1,4777	21.085	472,02	120	− 46	559.7
91,97	1,4808	21.610	302,70	146	−202	362,2
94,32	1,4824	22.187	207.80	133	−182	246,2
96,12	1.4865	22,673	142,38	192	−152	178,1
98.50	1,4965	23,390	167.81	4	−136	176,7
98,85	1,4982	23,500	182.36	−122	− 43	169.4
99,27	1.5002	23,631	375.15	69	−215	417,7
99.97	1,5024	23.833	387,34	17	− 71	428.2

Per gli altri acidi già nominati e per le soluzioni più diluite, si calcolarono i valori delle conducibilità specifiche a 25°, ricavandoli dai valori delle conducibilità molecolari a 25°, trovati da Ostwald e da Frank [1]. Per le soluzioni più concentrate, si tra-

[1] Kohlrausch e Holborn — Leitv. d. elektrolyte, 167, 176, 184.

sformarono le conducibilità specifiche determinate a 18° da Kohlrausch e da Otten [1].

Usai i coefficenti di temperatura e le concentrazioni molecolari in volume. indicati dagli stessi autori [2].

Tabella XIII.

HCl

c	m	v	$10^4 . \kappa_{18°}$	$10^4 \alpha$	$10^4 \kappa_{25°}$
—	0,00390	256	—	—	15,74
—	0,00780	128	—	—	31,33
—	0.01560	64	—	—	62 34
—	0.03125	32	—	—	122.81
—	0.0625	16	—	—	240.61
—	0.125	8	—	—	472 50
—	0.25	4	—	—	915,00
—	0.50	2	—	—	1765.00
5	1.405	—	3948	158	4384.65
10	2,877	—	6302	156	6990.18
15	4.420	—	7453	155	8261.65
	(5.7)	—			(8440.00)
20	6.034	—	7615	154	8435 90
25	7.722	—	7225	153	7998.80
30	9.482	—	6620	152	7324,37
35	11,303	—	5910	151	6534.69
40	13,182	—	5152	—	—

Tabella XIV.

H . COOH

c	m	v	10^4	$10^4 \alpha$	$10^6 \beta$	$10^4 . \kappa_{25°}$
—	0,000975	1024	—	—	—	1.402
—	0.00195	512	—	—	—	2,125
—	0,00390	256	—	—	—	3.148
—	0.00780	128	—	—	—	4.625
—	0,01560	64	—	—	—	6.75
—	0,03125	32	—	—	—	9,75
—	0 0625	16	—	—	—	14,125
—	0,125	8	—	—	—	20,25
4.94	1 094	—	55,5	287	—124	65.715
9.55	2,131	—	75,6	265	—107	89.227
20,34	4,650	—	98.4	243	— 88	114,71
29,83	6,961	—	103,8	229	— 76	120,05
39,95	9,528	—	98,4	218	— 66	113,10
50,02	12,189	—	86,4	215	— 68	99,115
59.96	14,90	—	70,0	209	— 67	80,011
70,06	17,75	—	52,3	192	— 34	59,242
89.02	2[illegible],28	—	18,7	200	— 60	21.263
98.53	26,14	—	4,9			
100.00	26.59	—	2,8			

(1) Id. 154, 155.
(2) Id. 155, 196.

Tabella XV.

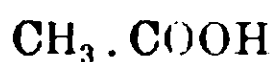
$CH_3 . COOH$

c	m	v	$10^4 \varkappa_{18°}$	$10^4 \alpha$	$10^6 \beta$	$10^4 \varkappa_{25°}$
—	0,000975	1024	—	—	—	0.4785
—	0.00195	512	—	—	—	0,6699
—	0,00390	256	—	—	—	0.9922
—	0,00780	128	—	—	—	1,4141
—	0,01560	64	—	—	—	2,0156
—	0.03125	32	—	—	—	2.8750
—	0.0625	16	—	—	—	4,0625
—	0.125	8	—	—	—	5,7875
5.00	0,838	—	12.25	163	—	13.648
10.00	1 688	—	15,26	169	—	17,065
15 00	2 547	—	16.19	174	—	18.162
20.00	3 417	—	16.05	179	—	18.061
25.00	4,300	—	15,20	182	—	17 136
30.00	5.194	—	14.01	186	—	15 834
35.00	6,089	—	12.51	191	—	14 183
40.00	6.994	—	10.81	196	—	12.293
45.00	7.908	—	9 06	194	—	10.290
50.00	8.829	—	7.40	194	—	8 405
55 00	9.739	—	5,89	200	—	6,715
60.00	10,06	—	4,56	206	—	5.218
65.00	11.56	—	3.38	209	—	3 874
70 00	12 46	—	2 35	210	—	2.695
75,00	13.36	—	1.46	210	—	1.675
80.00	14 25	—	0 81	210	—	0,929
90 87	16.15	—	0.24	436	+81	(0 182)
95.82	16,96	—	0.004	—	—	—

Tabella XVI.

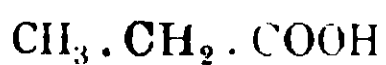
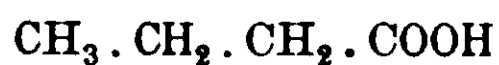
$CH_3 . CH_2 . COOH$

c	m	v	$10^4 \varkappa_{18°}$	$10^4 \alpha$	$10^6 \beta$	$10^4 \varkappa_{25°}$
—	0,000975	1024	—	—	—	0.4033
—	0.00195	512	—	—	—	0,5879
—	0.0039	256	—	—	—	0.8477
—	0.0078	128	—	—	—	1.2109
—	0,0156	64	—	—	—	1,7344
—	0.03125	32	—	—	—	2.4375
—	0.0625	16	—	—	—	3.4375
—	0.125	8	—	—	—	4.8750
1	0.135	—	4.79	—	—	—
5.01	0,678	—	9.25	—	—	—
10,08	1,375	—	11,13	285	—68	13.313
15.05	2.062	—	10.99	—	—	—
20,02	2.752	—	10,42	—	—	—
30.03	4.152	—	8.18	326	—34	10.033
50,09	6,962	—	3.77	350	— 5	4,687
69.99	9,71	—	0,85	352	+41	1 058
90,48	12.39	—	0,02	—	—	—
100	13.48	—	0.0007	—	—	—

Tabella XVII.

$CH_3 . CH_2 . CH_2 . COOH$

c	m	v	$10^4 \varkappa_{18^\circ}$	$10^4 \alpha$	$10^6 \beta$	$10^4 . \varkappa_{25^\circ}$
	0,000975	1024	—	—	—	0,423
	0,00195	512	—	—	—	0,615
	0,00390	256	—	—	—	0,887
	0,00780	128	—	—	—	1,273
	0,01560	64	—	—	—	1,812
	0,03125	32	—	—	—	2 562
	0,0625	16	—	—	—	3,644
	0.125	8	—	—	—	5,016
5,02	0,572	—	8.63	259	— 81	10,160
10.07	1,150	—	9,86	270	— 89	11,681
15,03	1,720	—	9.55	—	—	—
20,01	2.290	—	8,88	309	—101	10,757
30.04	3,436	—	6.94	310	— 75	8,420
50,04	5,700	—	2.96	329	— 51	3,634
70,01	7,920	—	0,56	365	+ 20	0,703
89.97	10,020	—	0,015	—	—	—
100.	10,960	—	0.0006	—	—	—

Ringrazio sentitamente la Dott. Anna Mannessier per l'aiuto efficace prestatomi in molte determinazioni.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università, settembre 1910.

Fig. 1

Conducibilità specifiche

2400
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200

CCl_3COOH

$CHCl_2COOH$

$CH_2Cl.COOH$

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120

Concentrazioni

Fig 2

Conducibilità specifiche

HCl HNO₃

CCl₃ COOH

CHCl₂ COOH

CH₂Cl COOH

0 5 10 Concentrazioni 15 20 25

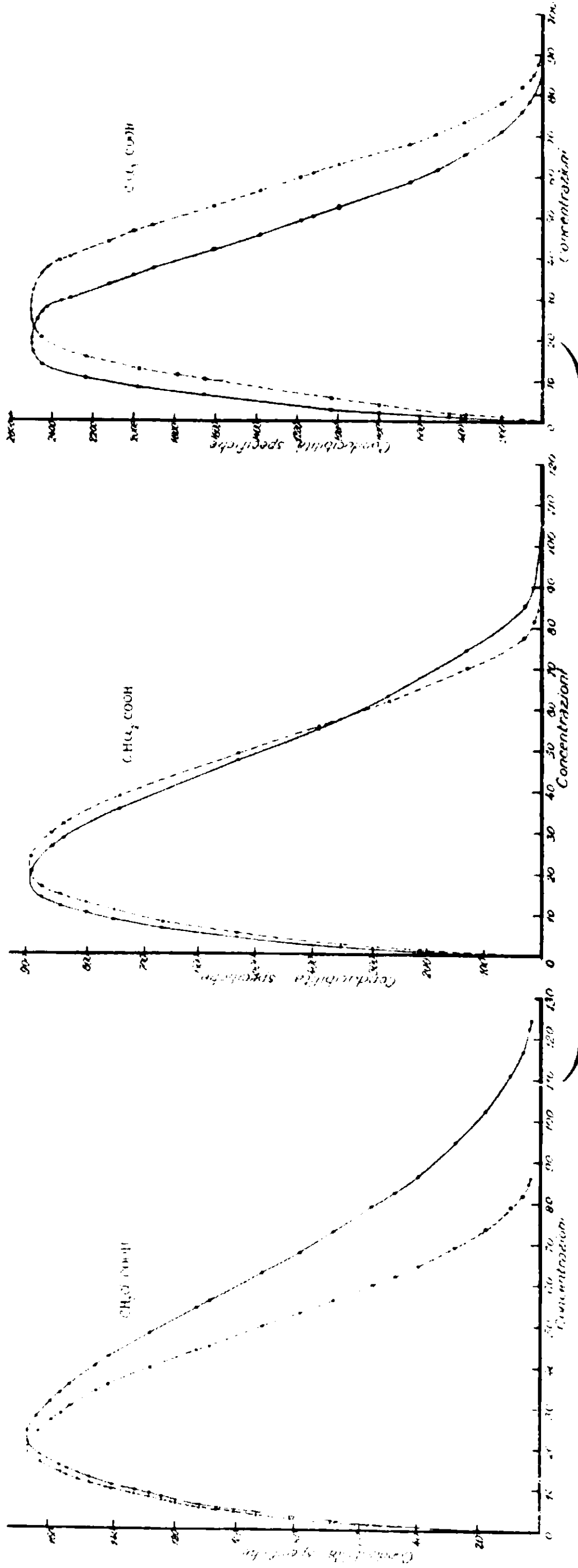
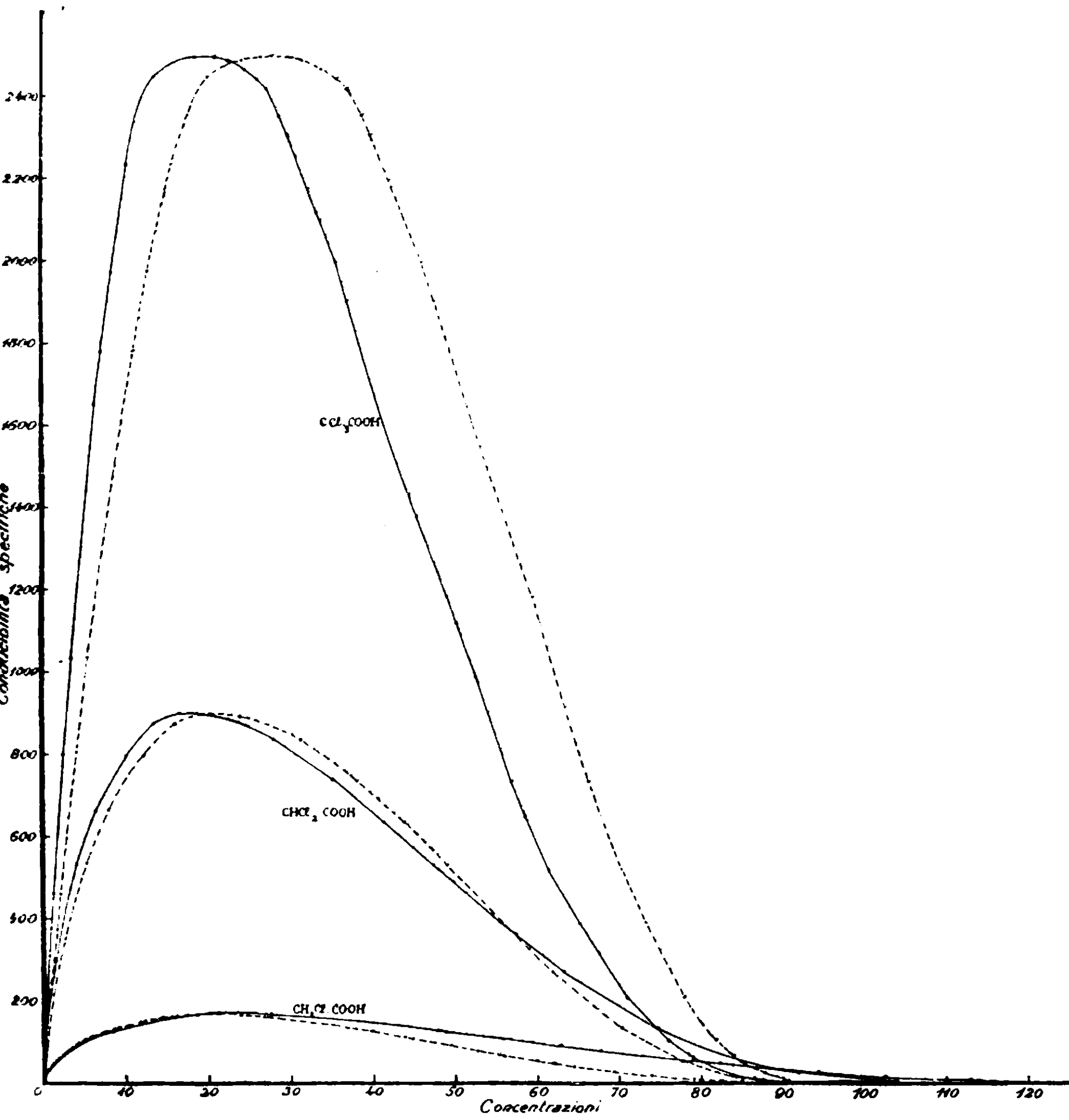
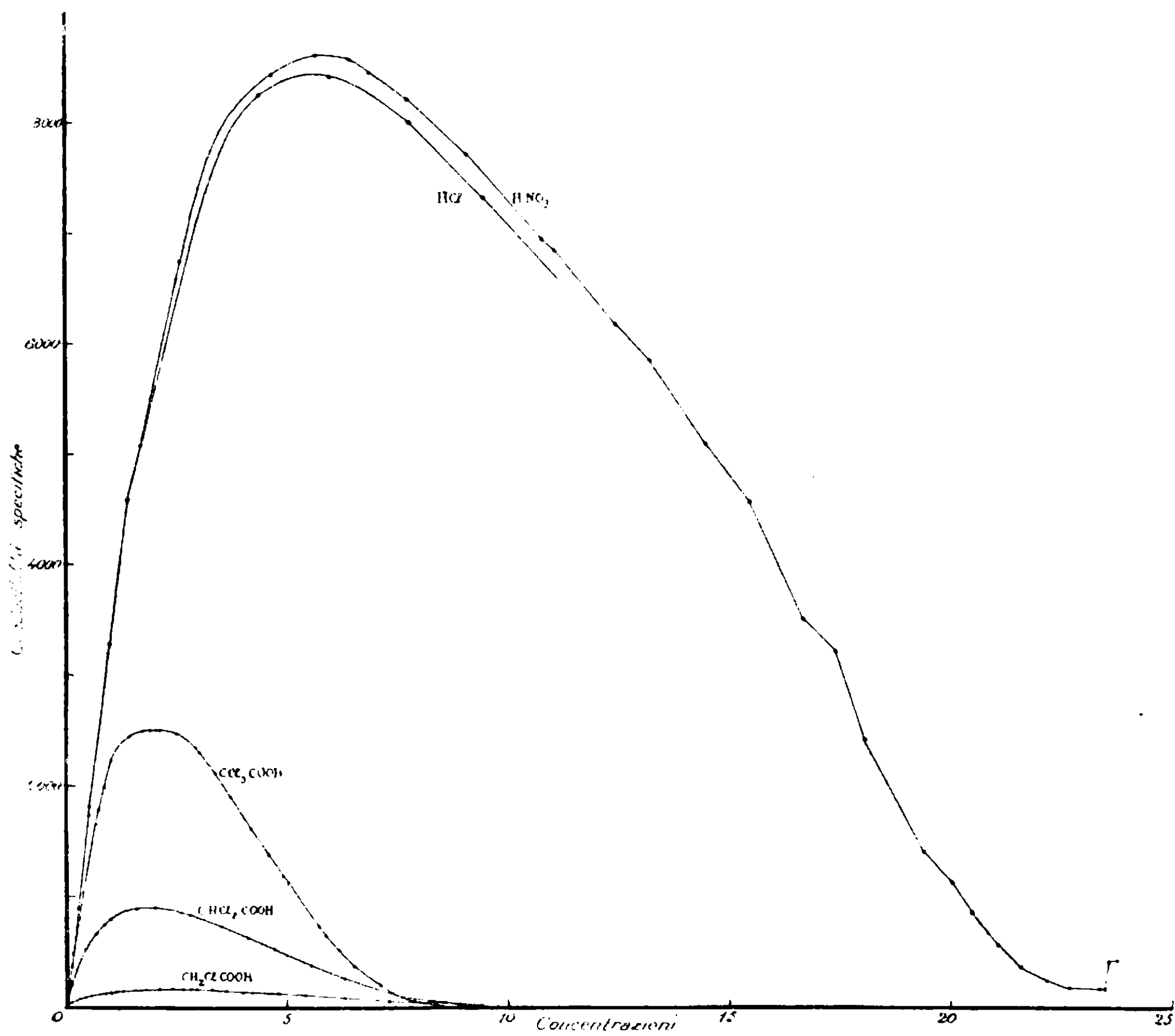
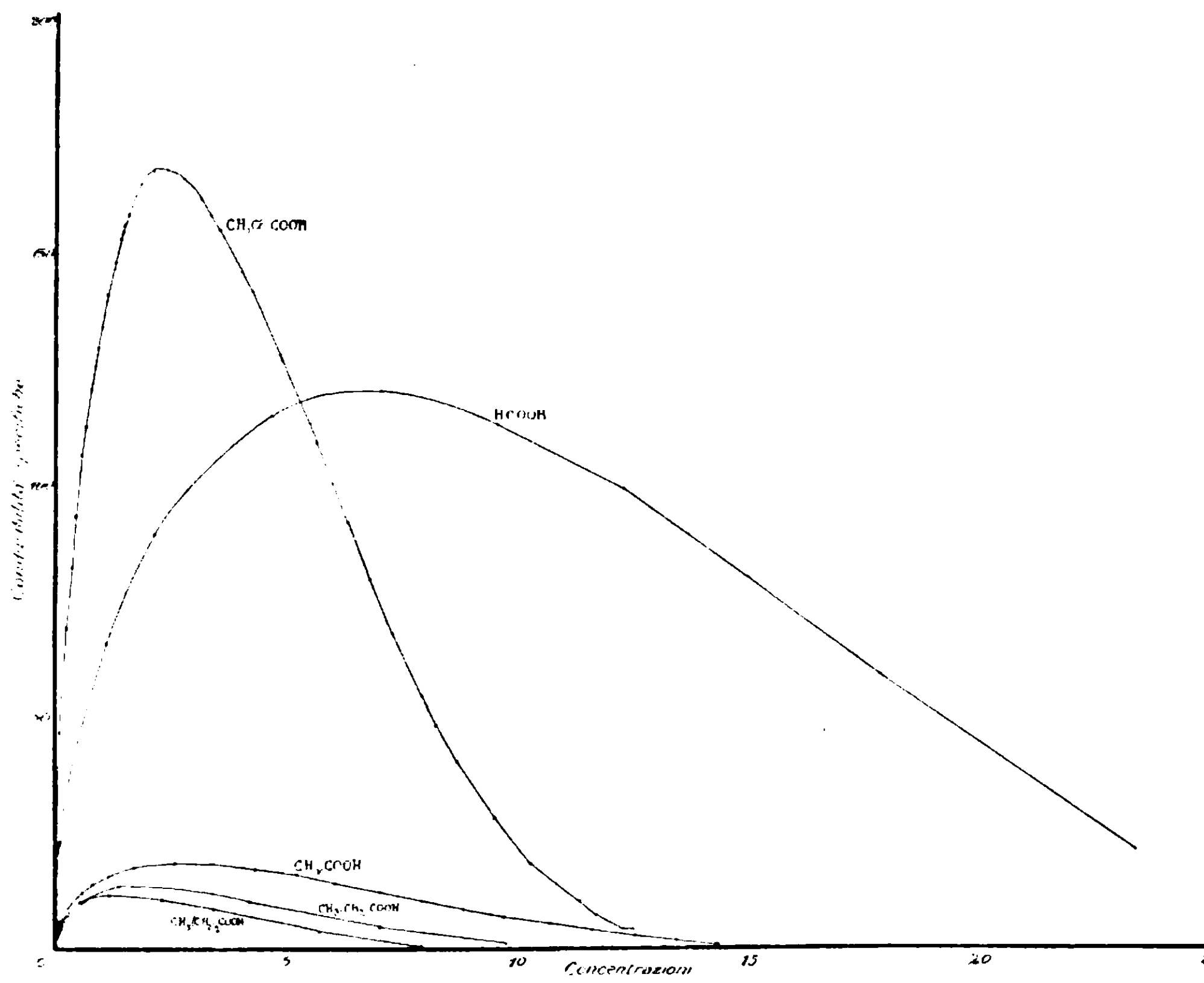
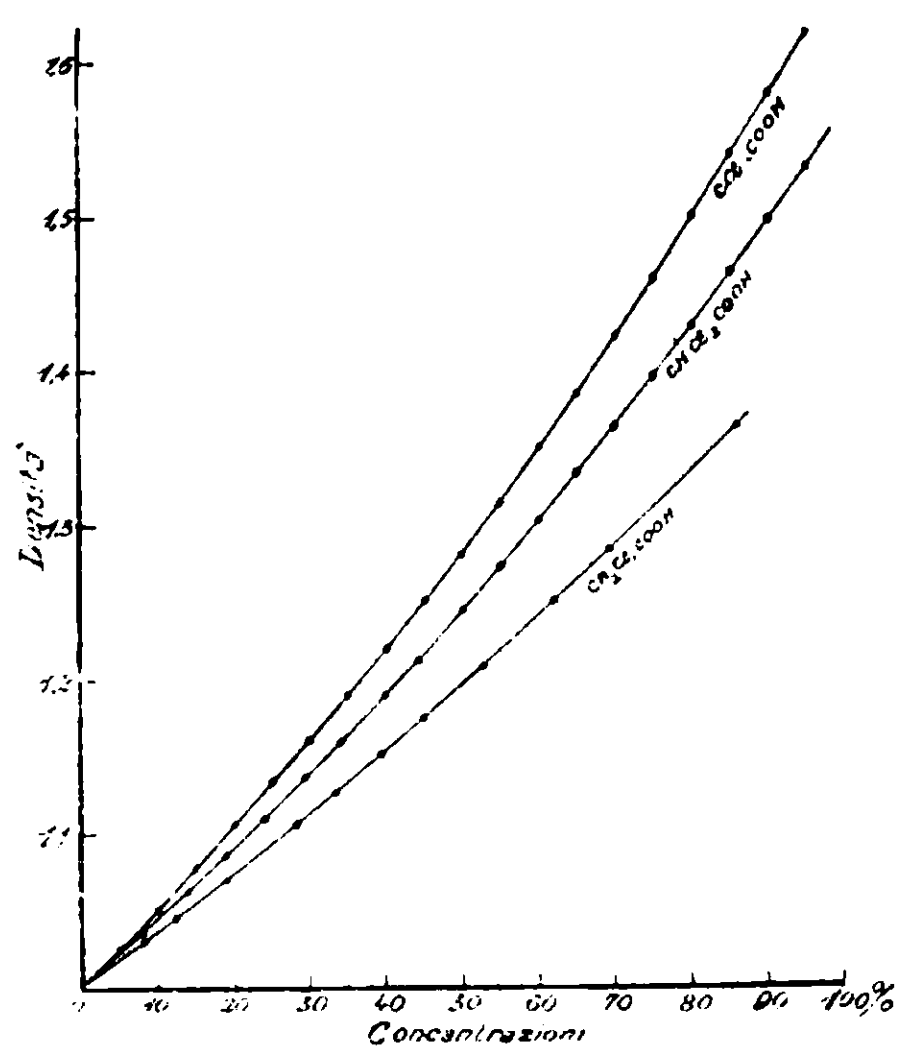



Fig. 3

Sulla pretesa azione dei composti organo-magnesiaci sul gruppo vinilico degli alcaloidi delle chine e dello stirolo.

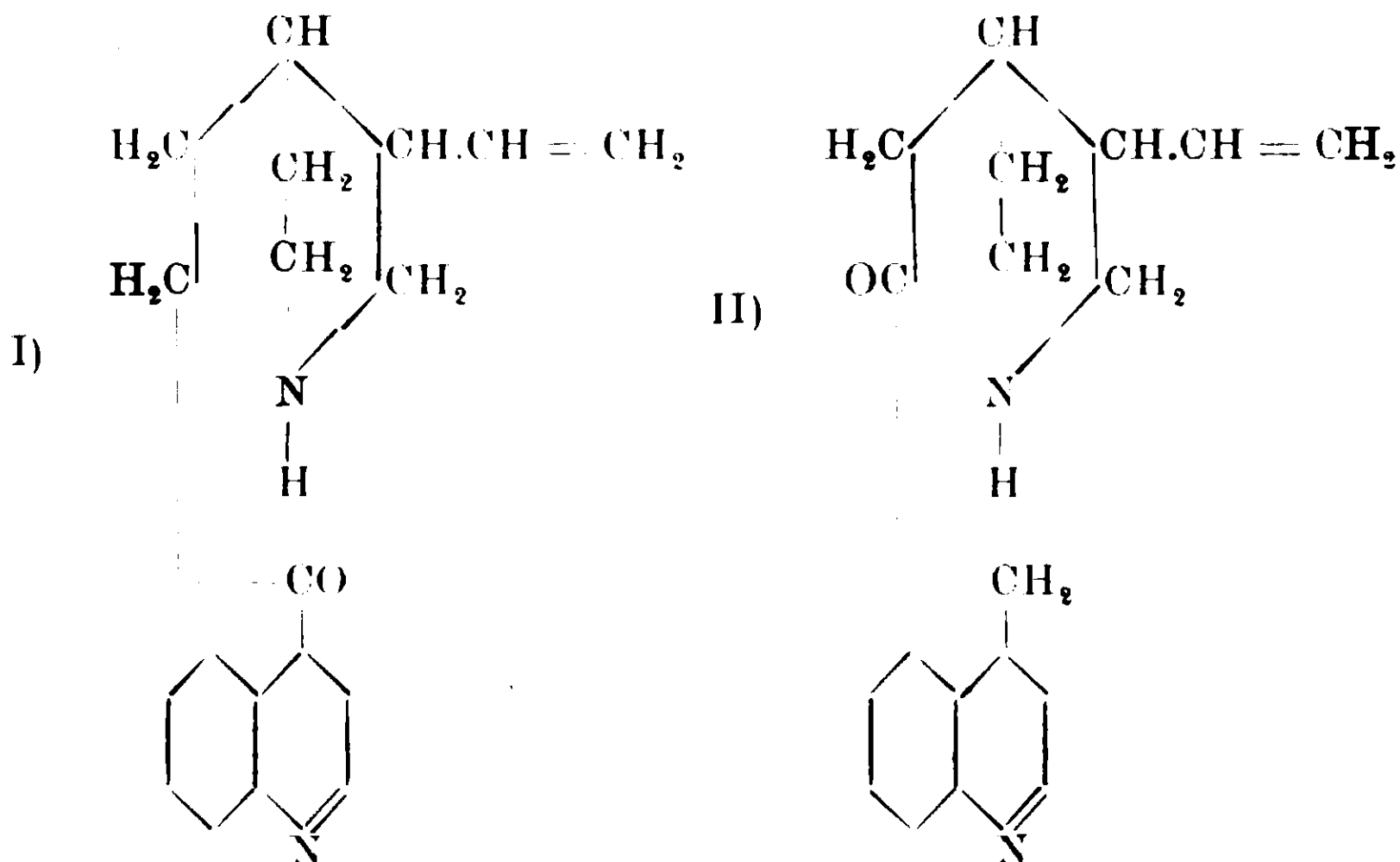
Nota di BERNARDO ODDO.

(Giunta il 23 ottobre 1910).

Nel fascicolo sesto della *Gazz. chim. ital.* di quest'anno [1] sono apparsi due lavori di E. Comanducci, il primo dal titolo: *Azione del bromofenilmagnesio sullo stirolo* », ed il secondo: « *Costituzione della cincotoxina. Azione degli alogeno-magnesiaci sulla cineotoxina* (*R.cincotozoli*). ».

Il Comanducci, in quest'ultimo, dopo avere accennato ai lavori di Claus ed allievi [2], di v. Muller e Rodhe [3], di R. Rabe [4] e di altri sulla formazione e costituzione delle toxine degli alcaloidi delle chine, lavori che conducono ad ammettere per la cincotoxina una delle due formule seguenti:

I) CH; H_2C, CH_2, $CH.CH = CH_2$; H_2C, CH_2, CH_2; N; H; CO; N

II) CH; H_2C, CH_2, $CH.CH = CH_2$; OC, CH_2, CH_2; N; H; CH_2; N

intende avvalorare la formula I che più si accorda ai risultati finora ottenuti (formazione di una sola isonitrosocincotoxina di I.

[1] Volume I, pag. 582 e 584.

[2] Claus e Muller. Berichte 13,2290 (1880); Claus e Mallmann, ibidem 14.76 (1881).

[3] Berichte, 27,1279 (1895); ibidem 28,1056 (1895).

[4] Berichte 40,3655, 1907.

Brunner; scissione di Beckmann di questo derivato, ottenuta da P. Rabe, ecc.), studiando l'azione dei composti organomagnesiaci sulla cincotoxina.

Quantunque, scopo principale dell'Autore sia stato quello di impegnare il carbonile contenuto nella molecola di questa chetobase, tuttavia non può rimanere inosservato un errore in cui è incorso, che l'ha trascinato poi in altri.

Secondo il Comanducci dei quattro gruppi funzionali della cincotoxina:

$$\underbrace{\overset{N}{|||} \quad \overset{N.H}{||} \quad \overset{C:O}{||} \quad \overset{CH=CH_2}{|}}_{C_{16}H_{18}}$$

l'azoto secondario $= N. H.$ reagisce con le combinazioni organo-magnesiache nel modo seguente:

$$a) \quad >N.H + Mg\begin{matrix} R \\ X \end{matrix} = >N\begin{matrix} MgR \\ -H \\ X \end{matrix}$$

cioè per semplice addizione, come io ho dimostrato [1] che avviene con l'azoto terziario, e l'azione dell'acqua, secondo il Comanducci, ripristinerebbe la funzionalità secondaria dell'azoto secondario:

$$b) \quad >N\begin{matrix} MgR \\ -H \\ X \end{matrix} + H_2O = >N.H + Mg\begin{matrix} OH \\ X \end{matrix} + R.H$$

Ora se è vero che l'azoto terziario agisce per addizione con questi composti organo-metallici, non è lo stesso per l'azoto secondario.

In questo caso. come avviene con tutti i corpi contenenti un idrogeno facilmente sostituibile (acqua, alcooli, fenoli, ammoniaca, ammine primarie e secondarie, pirrolo, indolo, carbazolo, amidi ed altri ancora) il radicale alcoolico si elimina con l'idrogeno per dare l'idrocarburo corrispondente, e il radicale - MgX satura la valenza lasciata libera dall'idrogeno.

Ne consegue che le due equaziani (a e b) ammesse dai Comanducci vanno sostituite con le seguenti (a_1, b_1):

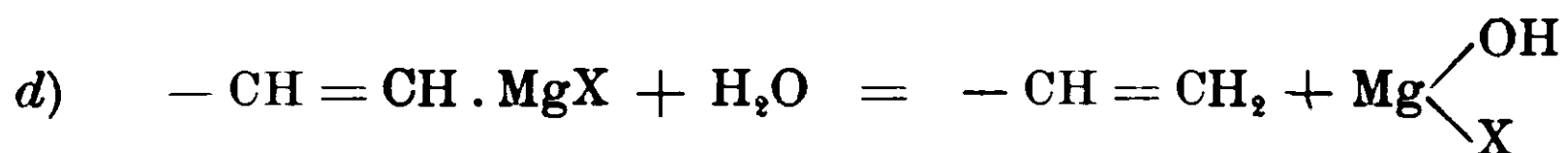
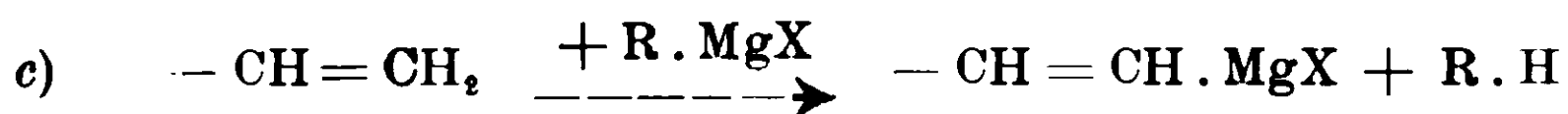
[1] B. Oddo, Atti R. Acc. Lincei 13, II, 100 (1904); ibidem XVI (1907); Gazz. chim. ital. 34, II, 420 (1904); ibidem XXXVII (1907).

$$a_1)\qquad \rangle NH + Mg\langle^{R}_{X} = \rangle N.MgX + R.H$$

$$b_1)\qquad \rangle N.MgX + H_2O = \rangle N.H + Mg\langle^{OH}_{X}$$

Il Comanducci intanto avendo osservato che nell'azione del bromuro di magnesio-fenile o del bromuro di magnesio-naftile sulla cincotoxina otteneva sempre, rispettivamente o della benzina o della naftalina, sconoscendo che esse provenivano appunto dalla presenza nella molecola della cincotoxina dell'idregeno-imidico, incorre in un altro errore, di attribuire cioè al gruppo vinilico la proprietà di eliminare una molecola di idrocarburo col composto organo-metallico e perciò viene ad affermare che questo gruppo reagisce nel modo seguente:

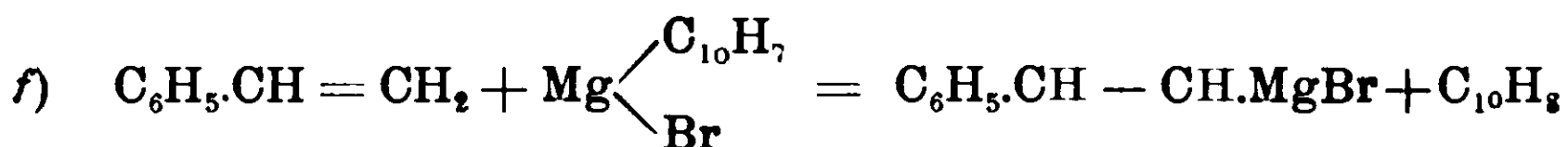
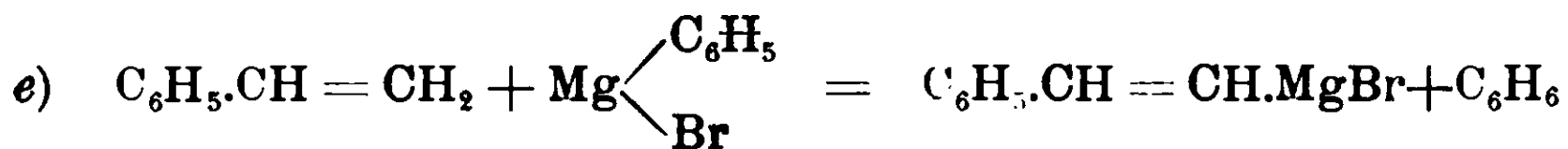
$$c)\qquad -CH=CH_2 \xrightarrow{+R.MgX} -CH=CH.MgX + R.H$$

$$d)\qquad -CH=CH.MgX + H_2O = -CH=CH_2 + Mg\langle^{OH}_{X}$$

Ad avvalorare questa ipotesi ha voluto vedere se in un composto più semplice, contenente anch'esso il gruppo vinilico, come lo stirolo:

$$C_6H_5.CH=CH_2$$

tale reazione venisse confermata; e qui non si capisce come con questo prodotto, che avrebbe dovuto effettivamente rimetterlo sulla buona strada, abbia potuto osservare che la reazione con lo stirolo avviene perfettamente come Egli aveva supposto per la cincotoxina e con meccanismo analogo a quello che Iotsitch [1] ed io [2] abbiamo ammesso per l'acetilene, cioè secondo l'equazione:

$$e)\qquad C_6H_5.CH=CH_2 + Mg\langle^{C_6H_5}_{Br} = C_6H_5.CH=CH.MgBr + C_6H_6$$

$$f)\qquad C_6H_5.CH=CH_2 + Mg\langle^{C_{10}H_7}_{Br} = C_6H_5.CH-CH.MgBr + C_{10}H_8$$

(1) Jotsitch. Bul. Soc. chim. 28,922; 29, 210.

(2) B. Oddo. Atti R. Acc. dei Lincei 13, II, 177; e Gazz. Chim. ital. 34, II, 429; 36, I, 625.

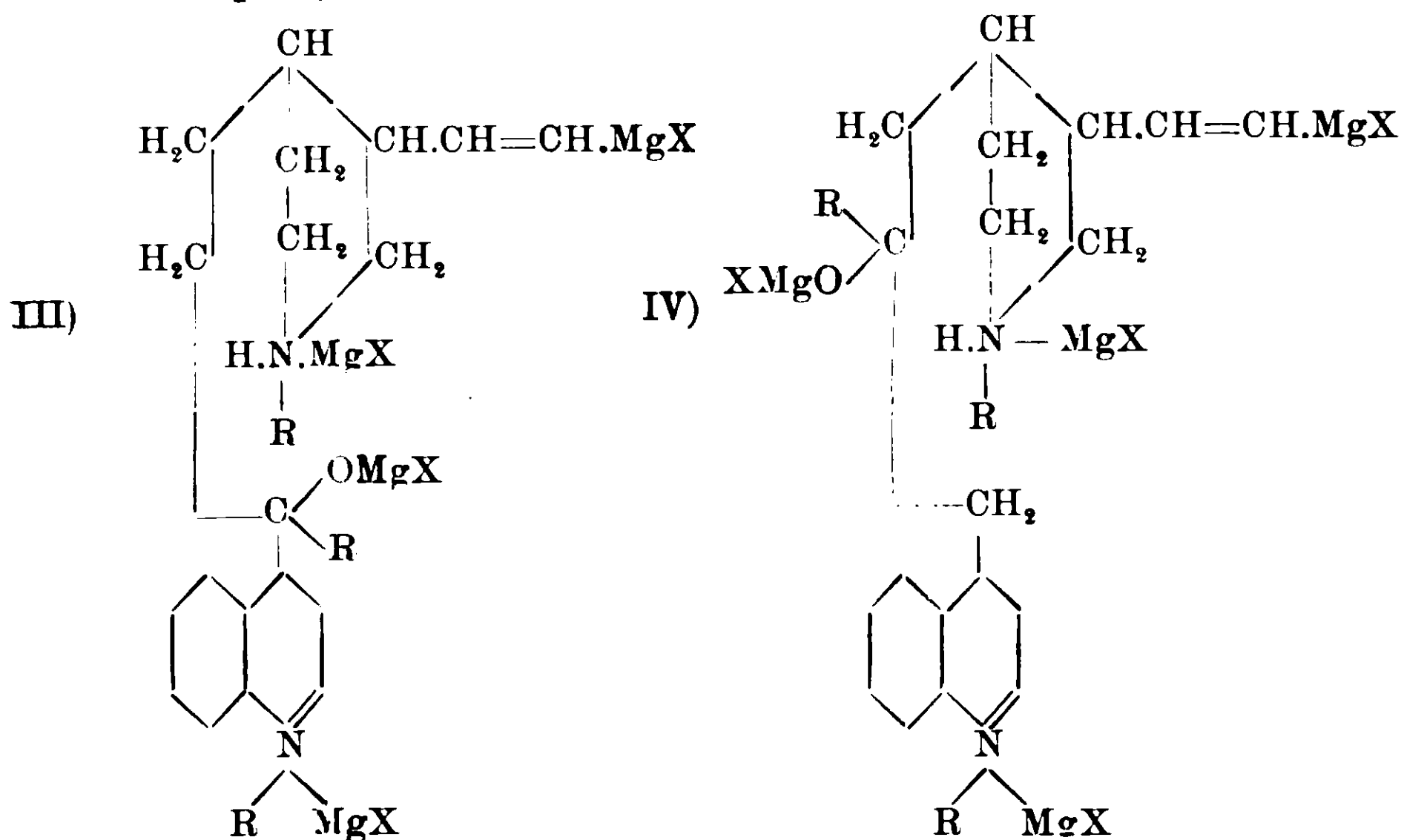
Lo stirolo invece, come mostrerò avanti sperimentalmente, non reagisce affatto con le combinazioni organo-magnesiache e le equazioni che ho indicate con le lettere c, d, e, f, non rispondono alla verità.

Pure errate sono, per conseguenza, le formole attribuite dal Dr. Comanducci al prodotto finale della reazione fra i composti alogeno-magnesiaci e la cincotoxina prima di lare il trattamento con acqua (III e IV):

III)

CH
H_2C CH_2 CH.CH=CH.MgX
H_2C CH_2 CH_2
H.N.MgX
R
C OMgX
R
N
R MgX

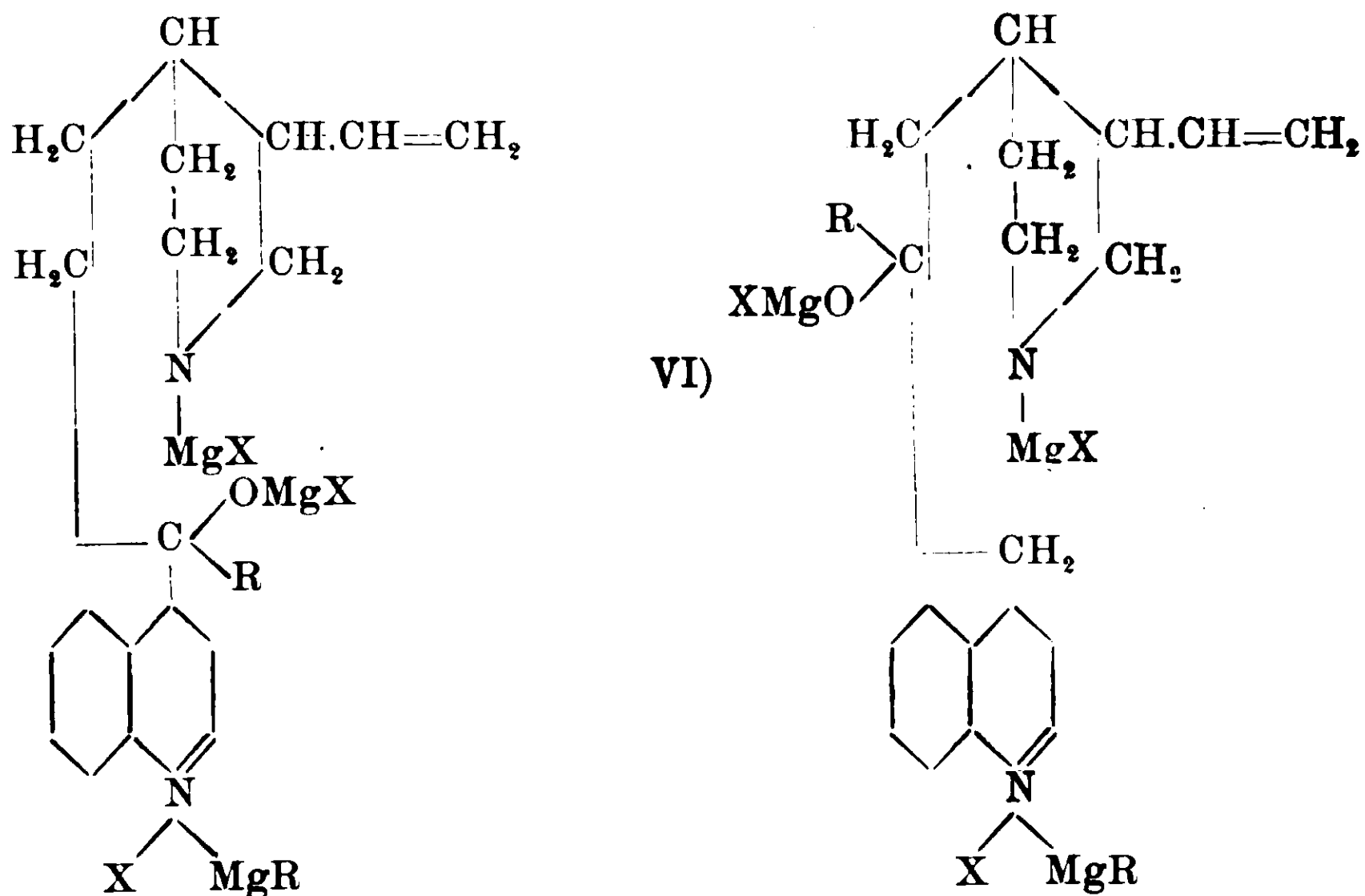
IV)

CH
H_2C CH_2 CH.CH=CH.MgX
R
XMgO C CH_2 CH_2
H.N — MgX
R
CH_2
N
R MgX

e devono essere sostituite rispettivamente con le due seguenti (V e VI):

V)

CH
H_2C CH_2 CH.CH=CH_2
H_2C CH_2 CH_2
N
MgX
C OMgX
R
N
X MgR

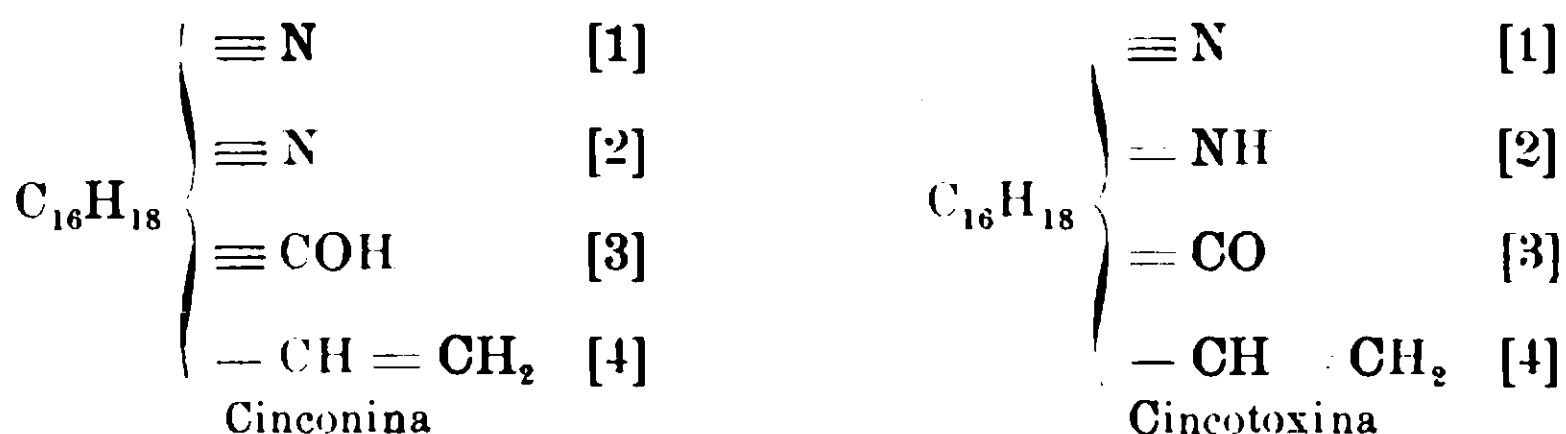
VI)

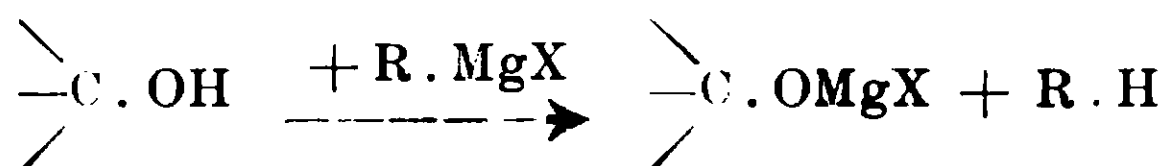
CH
H_2C CH_2 CH.CH=CH_2
R
XMgO C CH_2 CH_2
N
MgX
CH_2
N
X MgR

che mi sono state confermate pure sperimentalmente.

Le esperienze da me fatte riguardano l'azione dei composti organo-magnesiaci oltre che sullo stirolo anche sugli alcaloidi delle chine.

Fra queste ho scelto la cinconina, avendone già a disposizione ed essendo la sostanza madre della cincotoxina usata dal Comanducci, non differendo quindi da questa che per la presenza di un ossidrile e di un azoto terziario al posto di un carbonile e di un azoto secondario, ma sempre col *gruppo vinilico:*

$$C_{16}H_{18}\left\{\begin{array}{ll} \equiv N & [1] \\ \equiv N & [2] \\ \equiv COH & [3] \\ -CH = CH_2 & [4] \end{array}\right. \qquad C_{16}H_{18}\left\{\begin{array}{ll} \equiv N & [1] \\ = NH & [2] \\ = CO & [3] \\ -CH = CH_2 & [4] \end{array}\right.$$

Cinconina — Cincotoxina

Rimanendo, per ciò ohe riguarda i gruppi 1, e 4, invariate anche per la cinconina, le reazioni che ho già riportate per la cincotoxina, non rimane per l'alcaloide da me usato che il gruppo 3 (il gruppo 2, è evidente, reagisce come quello indicato con 1) e solo questo avrebbe dovuto fornire dell'idrocarburo corrispondente all'ioduro alcoolico impiegato:

$$\geq C.OH \xrightarrow{+R.MgX} \geq C.OMgX + R.H$$

Ho notato infatti che mettendo a reagire quattro molecole di ioduro di magniesio etile con una molecola di cinconina, si sviluppa solamente la quarta parte del volume complessivo di etano a cui dà luogo una stessa quantità di ioduro di magnesio-etile quando viene trattata piuttosto che con la cinconina con l'acqua.

Il gruppo vinilico quindi degli alcaloidi delle chine, è senza azione sui composti organo-magnesiaci, analogamente a quanto avviene con quello dello stirolo [1].

[1] Il Comanducci riporta anche le analisi di N, Mg e I dei prodotti di reazione tra la cincotoxina e gli alogeno-magnesio-alchili, che gli confermano i rapporti, fra i due corpi reagenti, da lui ammessi nelle formole su riportate.

A questo proposito mi limito a far notare che prodotti di tal natura, se presentano delle gravi difficoltà di essere purificati, e maneggiati, quando si tratta di molecole semplici e con una sola funzionalità che possa reagire, come

I.

Azione del bromuro di magnesio-fenile sullo stirolo.

Gr. 3.12 di bromobenzima, distillata sul momento e diluita con circa 25 cc. di etere anidro, vennero messi con gr. 0,48 di magnesio in un palloncino chiuso da un tappo a due fori, da uno dei quali passava la canna di un refrigerante a bolle ed ascendente e chiuso da una buona valvola ad acido solforico, e dall'altra un imbuto a rubinetto terminante anch'esso con una valvola ad acido solforico.

Dopo aver aggiunto un granellino di iodio e riscaldato a b. m., ottenuta la soluzione del magnesio ho lasciato prima raffreddare e poi ho aggiunto, servendomi dell'imbuto a rubinetto, gr. 2,06 di stirolo diluito con eguale volume di etere anidro. Non avendo notato reazione alcuna ho riscaldato a b. m. per un'ora. In questo frattempo mi sono preparato, bene asciutto, un piccolo rettificatore a bolle, (che avevo precedentemente aggiustato con un tappo al palloncino contenente il prodotto della reazione fra il bromuro di magnesio fenile e lo stirolo) ed un refrigerante a cui ho attaccato il tubo laterale del rettificatore, mentre la parte superiore di questo era chiuso da un tappo con termometro. Il refrigerante, anch'esso perfettamente asciutto, era attaccato dalla parte a raccogliere ad una piccola bevuta Mariotte chiusa da una valvola ad acido sotforico.

Essendo così tutto pronto per distillare frazionatamente ed in ambiente perfettamente secco, ho distaccato rapidamente il palloncino della reazione e l'ho attaccato al rettificatore.

Riscaldando a b. m., non è passato altro che dell'etere ed incalzando poi nel calore si sono formati dei fumi ed è distillato dello stirolo, senza la minima traccia di benzina.

---

quelli da me descritti con la piridina e la chinolina, rasentano l'impossibile d'ottenerli puri per l'analisi con sostanze come la cincotoxina, che conduce a molecole molto più complesse per le reazioni di sostituzione e addizioni in parecchi posti. Anche per questa parte quindi si deve ritenere che il Dr. Comanducci sia stato trascinato in errore da soverchia fretta nelle indagini.

II.

Azione dell'ioduro di magnesio-etile sullo stirolo.

Questa esperienza che si presenta subito molto più decisiva della precedente, per il semplice fatto che l'idrocarburo che si sarebbe dovuto formare per azione dello stirolo è un gas, non è stata fatta dal Dr. Comanducci.

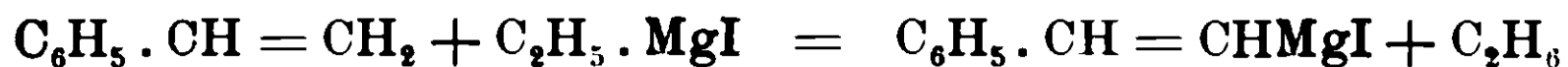
Io servendomi dell'apparecchio descritto precedentemente ho preparato anzitutto l'ioduro di magnesio-etile (da gr. 3,9 di C_2H_5I e gr. 0,6 di Mg.) in soluzione nell'etere anidro e poi ho aggiunto lo stirolo diluito appena con etere assoluto. Sia a freddo che riscaldando a b. m. non ho notato sviluppo alcuno di gas, mentre ottenni dell'etano per aggiunta ulteriore di acqua, e dal prodotto così decomposto ho riottenuto lo stirolo rimasto inalterato.

III.

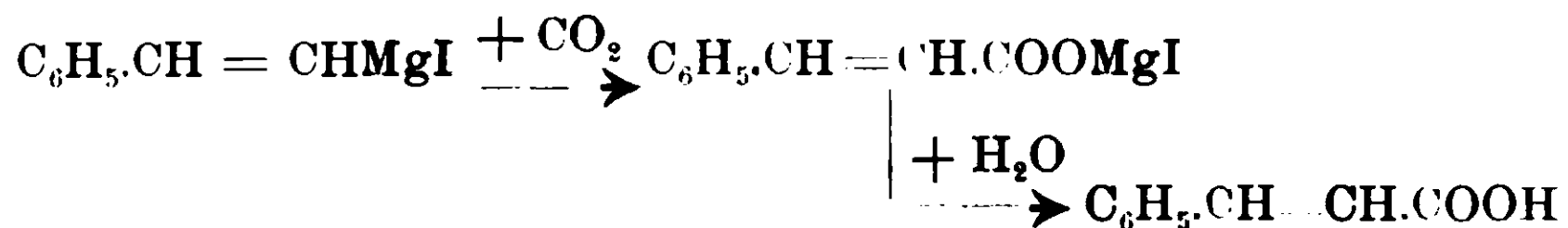
Azione dell'anidride carbonica sul prodotto della reazione fra stirolo e ioduro di magnesio-metile.

Per quanto l'esperienza precedente non lasciasse più dubbio su ciò ch'io avevo previsto e notato anche col bromuro di magnesio-fenile, ho voluto tuttavia farla seguire ancora da un'altra prova.

Ammettendo ancora per un momento che lo stirolo reagisse con i composti organo-magnesiaci secondo l'equazione:

$$C_6H_5 . CH = CH_2 + C_2H_5 . MgI \quad = \quad C_6H_5 . CH = CHMgI + C_2H_6$$

per azione dell'anidride carbonica sul nuovo organo-magnesiaco si sarebbe dovuto arrivare all'acido cinnamico secondo gli schemi:

$$C_6H_5.CH = CHMgI \xrightarrow{+CO_2} C_6H_5.CH = CH.COOMgI$$

$$\xrightarrow{+H_2O} C_6H_5.CH = CH.COOH$$

Rimaneva inoltre la possibilità che la molecola del composto organo-metallico potesse addizionarsi allo stirolo mediante apertura del legame etilenico.

In questo caso si sarebbe potuto avere uno dei due prodotti:

$$[I]\quad \begin{array}{ccc} C_6H_5\,.\,CH & - & CH_2 \\ | & & | \\ MgX & & R \end{array} \qquad\qquad [II]\quad \begin{array}{ccc} C_6H_5\,.\,CH & - & CH_2 \\ | & & | \\ R & & MgX \end{array}$$

e l'azione dell'anidride carbonica avrebbe dovuto condurre ad una delle due reazioni rappresentate dagli schemi seguenti:

$$I)\quad \begin{array}{ccc} C_6H_5.CH & - & CH_2 \\ | & & | \\ MgX & & R \end{array} \xrightarrow{+CO_2} \begin{array}{ccc} C_6H_5.CH & - & CH_2 \\ | & & | \\ O=COMgX & & R \end{array} \xrightarrow{+H_2O} \begin{array}{c} C_6H_5.CH.CH_2.R \\ | \\ COOH \end{array}$$

$$II)\quad \begin{array}{ccc} C_6H_5.CH & - & CH_2 \\ | & & | \\ R & & MgX \end{array} \xrightarrow{+CO_2} \begin{array}{ccc} C_6H_5.CH & - & CH_2 \\ | & & | \\ R & & O:C.OMgX \end{array} \xrightarrow{+H_2O} \begin{array}{c} C_6H_5.CH.CH_2.COOH \\ | \\ R \end{array}$$

Nel caso invece che il composto organo-metallico non avesse reagito con lo stirolo, allora si sarebbe dovuto formare l'acido corrispondente all'ioduro alcoolico impiegato con un atomo di carbonio in più:

$$III)\quad CH_3.MgI \xrightarrow{+CO_2} CH_3.COOMgI \xrightarrow{+H_2O} CH_3.COOH$$

Ho notato che avviene solamente quest'ultima reazione.

L'esperienza venne condotta nel seguente modo:

Preparato l'ioduro di magnesio-metile vi ho aggiunto la quantità calcolata di stirolo ed ho fatto bollire per un'ora a b. m. In seguito ho fatto gorgogliare nella soluzione eterea, per un periodo di 3 ore, una corrente di anidride carbonica secca, mediante un tubo ad estremità larga, prima a freddo e poi a caldo. Si forma a poco a poco un deposito solido, il quale scomposto con ghiaccio ed acidificato con acido solforico diluito venne esaurito con etere. Da questo estratto etereo per trattamento successivo con carbonato sodico e nuova acidificazione ed estrazione non si è separato che dell'acido acetico che ho caratterizzato oltre che dalle sue proprietà acide, dal suo odore, dal suo punto di congelamento e dalla sua trasformazione in etere acetico.

Ho potuto infine riottenere lo stirolo impiegato per distillazione della parte eterea di già estratta con carbonato sodico.

Ripetendo la stessa esperienza con bromuro di magnesio-fenile, ho avuto risultati analoghi, essendosi formato esclusivamente dall'acido benzoico.

IV.

Azione dell'ioduro di magnesio-etile sulla cinconina.

Ho preparato l'ioduro di magnesio-etile (gr. 2,48) nel solito apparecchio, tutto accuratamente asciugato ed a tenuta perfetta, e poi, data la poca solubilità della cinconina nei solventi organici indifferenti, ho messo rapidamente l'organo-magnesiaco nell'imbuto a rubinetto che ho chiuso con valvola ad acido solforico.

In questo modo ho potuto far cadere la soluzione del C_2H_5MgI sulla cinconina che aveva avuto cura di mettere precedentemente in un palloncino asciutto e che aderiva bene al tappo del refrigenante. D'altra parte quest'ultimo mediante una buona valvola ad acido solforico, comunicava con una grossa canna graduata messa rn posizione verticale e racchiusa in un manicotto dove circolava dell'acqua.

La canna analoga a quella indicata da Zerewitinoff [1] per la determinazione quantitativa degli ossidrili per mezzo dei composti organo-magnesiaci, era piena di mercurio e comunicava con un grosso tubo che faceva da livellatore. Disposto così l'apparecchio ho misurato prima l'etano che si era sviluppato per azione di gr. 0,98 di cinconina sull'ioduro di magnesio etile (rapporto di una molecola per 4 di C_2H_5MgI), e poi, operando nelle stesse condizioni il volume d'etano che una stessa quantità di C_2H_5MgI forniva per trattamento con acqua.

Mentre per azione di quest'ultima alla temperatura di 20° e alla pressione di 756 mm. mi ha dato cc. 306 di etano, per azione della cinconina, anche operando a caldo, non ho potuto oltrepassare il volume di 70 cc. dello stesso gas, letto alla stessa temperatura e pressione, che rappresenta quasi esattemente la quarta parte del volume complessivo.

(1) Berichte, 40, 2023 (1907).

Un'altra prova infine ho voluto fare di aggiungere cioè dell'acqua dopo aver raccolto il gas sviluppatosi per azione della cinconina.

Anche in questo caso la quantità di gas raccolto mi ha confermato il rapporto suddetto, ed il prodotto di decomposizione trattato con ac. solforico diluito e poi con bicarbonato sodico, mi ridiede la base alcaloidea inalterata. Fondeva a 155°, dopo averla disciolta ancora una volta in acido solforico, riprecipitata con NH_3 e cristallizzata dall'alcool.

Concludendo quindi il gruppo vinilico sia dello stirolo che degli alcaloidi della china è senza azione sui composti organo-magnesiaci.

Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università, ottobre 1910.

Sostanze che mascherano le reazioni cromatiche della stricnina.

Nota di EFISIO MAMELI.

(Giunta il 23 ottobre 1910).

In occasione di una perizia chimico-legale in un processo d avvelenamento, ho potuto constatare che parecchie sostanze sono in grado di mascherare le reazioni cromatiche caratteristiche degli alcaloidi.

Si doveva ricercare il veleno, sia nei visceri della vittima sia in alcuni altri reperti. Avendo voluto procedere alla ricerca dell'alcaloide sospetto anzitutto in alcuni medicamenti, formanti corpo di reato, e specialmente in due scatole contenenti l'una fenacetina e l'altra micranina, sorse il dubbio che la presenza della fenacetina e dei costituenti della micranina (antipirina, caffeina, acido citrico) potesse avere influenza sulle reazioni cromatiche degli alcaloidi. Si fecero perciò delle prove preliminari su miscele preparate al momento e si constatò che mescolando, ad esempio, fenacetina alla stricnina non solo venivano impedite alcune reazioni generali degli alcaloidi (come quelle con bicromato potassico, con acido picrico, con fer-

rocianuro di potassio) [1], ma anche le due reazioni più usate e più belle della stricnina e cioè la reazione di Otto (strisce violette della soluzione solforica, in contatto con cristallini di bicromato potassico) e quella di Mandelin (colorazione bleu violetta con soluzione solforica di vanadato di ammonio, che passa al rosso violaceo e poi al rosso col tempo o per aggiunta di acqua).

Avendo esteso tale ricerca, si osservò che anche parecchie altre sostanze erano capaci di impedire il manifestarsi delle reazioni caratteristiche della stricnina.

Ciò interessa non solo per l'analisi dei medicamenti, come dimostra appunto il caso pratico indicato, ma anche per quella tossicologica, poichè nei visceri, e specialmente nello stomaco dell'avvelenato, possono trovarsi insieme al veleno, altre sostanze che furono propinate alla vittima, o medicamenti ordinati dal medico, come contravveleni, emetici, diuretici, ecc., oppure ancora i prodotti della decomposizione, che le une e gli altri possono aver subito, durante il processo di assimilazione. Così, per es., la fenacetina può saponificarsi nell'organismo e dare para-fenetidina e para-aminofenolo [2], i quali entrambi sono anch'essi, capaci di mascherare le reazioni della stricnina.

Ora, per quanto sia norma elementare di non eseguire le reazioni degli alcaloidi se non si sono escluse, mediante conveniente purificazione, le sostanze estranee, che possono reagire analogamente agli alcaloidi, tuttavia i trattati indicano come tali solo gli albuminoidi, i peptoni, le ptomaine, di cui per altro non conosciamo mezzi di separazione facili e netti.

D'altra parte se, coi successivi trattamenti, che si seguono applicando i metodi generali di ricerche tossicologiche, si viene a separare gli alcaloidi da molte sostanze (grassi, albuminoidi, sostanze inorganiche, ecc.), non si può sempre evitare che, insieme agli alcaloidi, possano ritrovarsi sostanze organiche aventi proprietà

(1) Alcune altre reazioni generali degli alcaloidi non venivano disturbate dalla presenza di fenacetina, ad es., quelle con ioduro di mercurio e potassio, ioduro di potassio iodurato, cloruro di platino, ecc.

(2) Più specialmente è ammessa la saponificazione completa della fenacetina e il para-amidofenolo risultante si troverebbe combinato con l'acido glicuronico e l'acido solforico (Bernatzik e Vogl, Materia Medica, 2 traduzione ital. sulla 3 ediz. tedesca, 1042).

basiche e caratteri di solubilità analoghi a quelli degli alcaloidi stessi.

Il fatto, ora messo in rilievo acquista quindi un'importanza non trascurabile e limitandomi in questa nota alle prime ricerche. fatte in occasione della perizia suddetta e riguardanti solo la stricnina, mi riservo di estenderle in seguito ad altri alcaloidi e ad altre sostanze interessanti la Chimica farmaceutica e la Terapia.

Poichè, per quanto riguarda il riconoscimento di un alcaloide, hanno importanza decisiva solo le reazioni speciali caratteristiche, anzichè quelle generali, mi sono occupato più particolarmente dei due saggi indicati, con i quali di solito si identifica la stricnina, cioè la reazione di Otto e quella di Mandelin.

Le prove vennero fatte generalmente sulla soluzione solforica di stricnina, a cui si mescolavano quantità variabili di soluzione solforica della sostanza in esame, e a queste condizioni mi riferirò ordinariamente nel citare i risultati ottenuti. Tali condizioni vennero però modificate, ove fu necessario; così per es. talvolta l'alcaloide e la sostanza in esame vennero polverizzati insieme in un mortaio e la miscela fu sciolta in acido solforico; tal'altra la sostanza in esame fu sciolta in acido solforico diluito, ecc.

Fu così constatato che, oltre le sostanze già indicate:

fenacetina: $C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 & (1) \\ NH.COCH_3 & (4) \end{cases}$

p.fenetidina: $C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 & (1) \\ NH_2 & (4) \end{cases}$

p.aminofenolo [1]: $C_6H_4 \begin{cases} OH & (1) \\ NH_2 & (4) \end{cases}$

anche l'o.fenetidina, la fenocolla: $C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 & (1) \\ NH.CO.CH_2 NH_2.HCl & (4) \end{cases}$

il salacetolo: $C_6H_4 \begin{cases} OH & (1) \\ COO.CH_2.CO.CH_3 & (2) \end{cases}$

l'ac.protocatechico: $(HO)_2.C_6H_3.COOH$

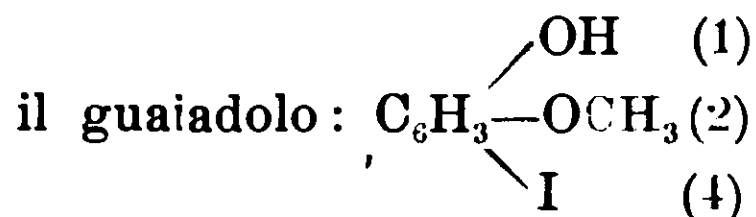
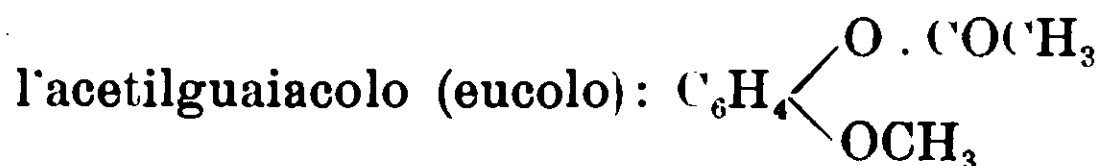
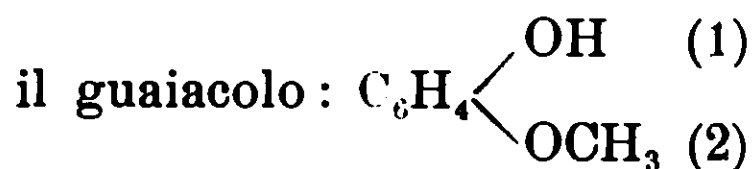
l'aminometilenpirocatechina: $CH_2.O_2.C_6H_3.NH_2$

l'amilencloralio (dormiolo): $CCl_3.CHOH.O.C(CH_3)_2.C_2H_5$

[1] Il p.aminofenolo bisogna usarlo in soluzione solforica molto diluita, perchè il colore fortemente azzurro delle soluzioni solforiche concentrate impedirebbe di osservare ogni reazione.

il guaiacolo: $C_6H_4\begin{cases} OH & (1) \\ OCH_3 & (2) \end{cases}$

l'acetilguaiacolo (eucolo): $C_6H_4\begin{cases} O.COCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$

il guaiadolo: $C_6H_3\begin{cases} OH & (1) \\ OCH_3 & (2) \\ I & (4) \end{cases}$

l'eroina (diacetilmorfina), l'elmitolo (anidrometilencitrato di esametilentetramina), il piramidone (dimetilamidoantipirina), il solfofenato di zinco, la glicerina e l'acido cloridrico sono in grado di impedire completamente la reazione di Otto e la reazione di Mandelin della stricnina, quando si trovano presenti in quantità notevole, e di attenuarle fortemente, quando siano presenti in quantità molto inferiori rispetto a quelle dell'alcaloide.

Impediscono poi completamente il riconoscimento della stricnina con le due reazioni indicate, anche se sono presenti in piccola quantità, il fenolo, l'anetolo: $C_6H_5.OCH_3$, il fenetolo: $C_6H_5.OC_2H_5$, il β-naftolo, il betolo (salicilato di β-naftolo), il benzonaftolo (benzoato di β-naftolo), e la dulcina (p.etossifenilurea).

L'acetonilacetone: $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$ e il salolo hanno lo stesso comportamento dei precedenti, rispetto alla reazione di Otto e solo quando sono in quantità un po' rilevante mascherano anche la reazione data dal reattivo di Mandelin, col quale presentano una colorazione verde. Se è invece preponderante la stricnina, la colorazione verde viene sostituita dalla viola, che dà poi le solite variazioni di colore rosso-violaceo e rosso-bruno.

L'anilina, l'acido acetico, l'acido tartarico, la stovaina e l'urotropina (esametilentetramina) non ostacolano la reazione di Mandelin, ma attenuano fortemente e se in quantità preponderante impediscono quella di Otto.

La o.toluidina ed il lattato di zinco impediscono la reazione di Otto, ed attenuano la reazione di Mandelin. Lo stesso fanno la chinolina e la terpina, che rendono fugacissima quest'ultima reazione, in modo da non presentare più le solite variazioni di colore.

Il piperonal, la lecitina e la papaina non modificano sensibilmente la reazione di Otto; rendono solo fugace o modificano la colorazione violetta del reattivo di Mandelin.

L'antipirina, l'aspirina, il mentolo, l'analgene, l'apolisina e l'acido salicilico nascondono la reazione di Otto quando si trovano

in quantità preponderante rispetto alla stricnina; col reattivo di Mandelin danno una colorazione verde azzurra fugace, o verde sporco stabile (acido salicilico).

Modificano o ritardano entrambe le reazioni caratteristiche della stricnina, quando si trovano in quantità preponderante, l'acido citrico, l'acido piperonilico, la chinina, l'euchinina, il glucosio, la mannite.

Invece le strie rosse che le anilidi (acetanilide, benzanilide), anche da sole, danno col bicromato potassico, si distinguono bene da quelle della stricnina e non impediscono di riconoscere le strie viola di questa.

Come si vede, fra i corpi indicati come capaci di impedire le reazioni della stricnina, sono in maggioranza i fenoli, le amine aromatiche ed i loro derivati. Ma ogni giudizio fra i fatti indicati o la costituzione molecolare dei diversi corpi sarebbe per ora prematuro, e mi riservo di tornare su questo argomento quando avrò raccolto maggior copia di fatti.

Tralasciando di indicare, fra i numerosi corpi esaminati, quelli che non mascherano affatto le reazioni della stricnina, ricorderò solo fra essi i più usati in terapia, come la caffeina, il salofene, l'amigdofenina, la teobromina, la saccarina, la saligenina, il sulfonal, il trional, il tetronal, il veronal, l'antitermina.

* * *

Per quanto riguarda i mezzi di separare la stricnina da una eventuale sostanza, che possa ad essa essere mescolata e possa impedirne il riconoscimento, il metodo più opportuno sarà indicato, volta per volta, dalle condizioni speciali della ricerca.

In un'analisi tossicologica condotta secondo i metodi generali di ricerca, molte delle sostanze indicate più su saranno stato separate per effetto dei successivi trattamenti eseguiti; onde, allorchè si sarà pervenuti all'estratto che dovrebbe contenere la stricnina, potremmo supporre che insieme a questo alcaloide, si trovino presenti solo quelle sostanze, che si avvicinano alla stricnina per proprietà basiche e per solubilità rispetto ai solventi adoperati (alcool, etere, cloroformio, ecc.). Porteremo quindi più specialmente la nostra attenzione, nei singoli casi, alla separazione di tali sostanze.

Basandoci sulla diversa solubilità nei solventi, la separazione della stricnina da sostanze organiche, con essa mescolate, è rela-

tivamente facile, perchè la stricnina è quasi insolubile in acqua fredda, in alcool assoluto ed in etere anidro, è pochissimo solubile in acqua bollente (1 p. in 2500 p.), poco solubile in alcool a 90° freddo (1: 107), in benzolo (1: 165), in tetracloruro di carbonio (1: 155), in alcool amilico (1: 180), in glicerina, in etere di petrolio, in solfuro di carbonio, ed è invece facilmente solubile in cloroformio (1 p. in 7). L'uso opportuno di questi solventi può permettere di ottenere nettamente le separazioni volute.

Ho potuto per es. con ripetuti lavaggi con acqua calda, rimettere in evidenza le reazioni della stricnina in una mescolanza di stricnina, fenacetina e fenetidina, che prima non dava affattto indicazione della presenza dell'alcaloide. Ho trovato anche vantaggioso estrarre la miscela con cloroformio, evaporare la soluzione cloroformica, seccare il residuo in essicatore e sottoporlo a ripetuti lavaggi con etere anidro, che asporta la maggior parte delle sostanze mescolate alla stricnina e non scioglie questa.

Così, variando opportunamente le condizioni, sarà facile, sia in un'analisi su mescolanze di medicamenti, sia in una ricerca tossicologica, separare la stricnina dalle sostanze con cui può trovarsi unita. Nè sarà difficile stabilire anche un metodo generale di separazione, basato su norme fisse, ma di ciò mi occuperò quando avrò esteso le osservazioni anche alle sostanze, che possono mascherare le reazioni caratteristiche degli altri alcaloidi.

Ringrazio il Dr. G. Buzio per l'aiuto prestatomi in alcune delle ricerche eseguite.

Pavia, Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica e Istituto di Chimica generale dell'Università, settembre 1910.

Sulla determinazione dello zolfo col metodo di Carius.

Nota di G. ANELLI.

(Giunta il 19 dicembre 1910).

Le ricerche eseguite dal Prof. G. Oddo sul minerale di zolfo (1) hanno dimostrato che i numerosi campioni di Sicilia da lui ana-

(1) Gazz. chim. it. 38, I_2 430: 217, 262, 284; Boll. del Ministero Agr. Ind. e Comm, del 1907. Rassegna Mineraria 1908 I, 89, 245; 1908, II, 3. 129. 147, 161, 180, 243, 278; 1909, I, 8. 54, 88, 118: 1909, II. 33; Rassegna dell'industria solfifera. 1910, n. 4.

lizzati, trattati con solfuro di carbonio, in apparecchio Soxhlet hanno fornito sempre dello zolfo puro di un bel colore giallo citrino e ben cristallizzato, ciò che dimostra l'assenza costante in essi di bitume, che si trova invece in quelli del continente italiano dai quali si estrae sempre zolfo più o meno colorato in bruno.

Per completare l'analisi di questi ultimi campioni occorreva determinare quindi anche il bitume.

Però la determinazione diretta di esso non è facile; e tutti i metodi che sono stati descritti finora consistono nell'ossidare l'insieme dei due prodotti, siano o no più o meno combinati, pesare lo zolfo come solfato di bario e calcolare per differenza il bitume.

I processi che se ne trovano descritti in letteratura sono oramai molto numerosi, anche perchè questa questione analitica ha importanza non solo per l'industria dello zolfo, ma pure per altri interessanti prodotti commerciali. Difatti, per rammentare i principali:

Mitxer (1) Sauer (2) Brunck (3) ed altri determinano lo zolfo nei bitumi e nei carboni bruciandolo in corrente d'ossigeno, in presenza o no di catalizzatori (4) facendo assorbire ed ossidare la SO_2 con acqua di bromo e pesando come $Ba\,SO_4$. Pesando sempre sotto questa forma di combinazione Drown (5) ossida con bromo ed idrato sodico, Bodewig (6) con acqua di bromo: e nei minerali di zolfo Pearson (7) ossida con clorato potassico ed acido nitrico — metodo usato anche da Reinhard per i caoutchouk (8) — Kolbe con ossido di rame e carbonato sodico (9). Pelouze (10) con clorato potassico, cloruro di sodio e carbonato sodico; Escka (11) con MgO e $Na_2\,CO_3$; Fresenius (12) con carbonato sodico e nitrato potassico; Manzella (13) con acido nitrico e bromo. Altri metodi usarono per le sostanze

(1) Zeit. anal Ch. 12, 212.
(2) Ibid. 12. 32. 179.
(3) Zeits angew. Ch. (1905) 1560.
(4) Vedi anche Maderna; L'Industria Chimica X, n. 9.
(5) Zeit. anal, Ch. 91,440.
(6) Zeit. anal. Ch. 22,571.
(7) Zeit. anal. Ch. 9,82.
(8) Zeit. anal. Ch. 25, 363.
(9) Zeit. anal Ch. 9, 407.
(10) Zeit anal. Ch. 9,407.
(11) Zeit. Anal. Ch. 13,344.
(12) Zeit. Anal. Ch. 16,339; 19,53.
(13) Atti del Collegio degli Ingegneri Palermo.

solforate in generale Pozzi Escot (1); Grunchut (2); Peterson (3); Neuman e Meinertz (4); impiegando vari ossidati, come cloruro di cromile, acqua ossigenata, perossido di sodio, etc.

Nei numerosi saggi eseguiti con parecchi di questi metodi dovetti constatare che i risultati non erano mai esattamente concordanti nè tra i metodi diversi, nè ripetendo il saggio col metodo usato prima; per alcuni a causa d'inevitabile trasporto meccanico; per altri a causa di incompleta ossidazione per cui parte dello zolfo si perdeva come SO_2; per altri ancora causa di attacco degli apparecchi nei quali si fa la combustione per mezzo degli SO_3 e H_2SO_4 che si formano.

Diressi quindi la mia attenzione a determinare lo zolfo col metodo di Carius in tubi chiusi con acido nitrico, come si usa per le sostanze organiche solforate.

Prima di me alcuni tentativi erano stati eseguiti in questo laboratorio con tale metodo, con incarico che ne aveva dato il professor Oddo: ed era stato trovato che, anche impiegando dello zolfo del tutto puro, e dosandolo con tale metodo come $BaSO_4$ si ottenevano costantemente valori superiori al 100 % di zolfo. Di questo fatto il prof. Oddo ebbe a darne un breve cenno nella sua memoria citata (5).

Le ricerche erano a tal punto quando comparve lo studio sugli zolfi grezzi che il prof. Peratoner (6) ha fatto per incarico del consorzio solfifero siciliano, diretto allo scopo di poterli classificare razionalmente.

Egli in quel lavoro si avvalse appunto del metodo di Carius per determinare lo zolfo ed il bitume nei campioni di zolfo siciliano ed ha trovato che rispondeva del tutto esattamente allo scopo Difatti, dopo aver criticato i metodi usati da precedenti analist che si occuparono della questione, a pag. 10 dice testualmente: « Per uscire da queste incertezze io ho usato per l'ossidazione il vecchio e classico *metodo di Carius*, secondo il quale acido nitrico fumante e la sostanza contenuta in tubicino vengono saldati erme-

(1) Zeit. Anal. Ch. 44,441.
(2) Zeit. Anal. Ch. 43,185.
(3) Zeit. anal. Ch. 42,406.
(4) Zeit. anal. Ch. 44,136.
(5) Gazz. Chim. Ital. 1910, pag. 220.
(6) Chemisches Zentralblatt; 1909-5-479); Rassegna Mineraria, I, 274. Rassegna dell'Industria solfifera, 1909, n. 6. pag. 4.

ticamente in un tubo di vetro a forti pareti, fatti venire a contatto dopo la chiusura del tubo e riscaldati in stufa a 180 200° per 3-8 ore sino a completa ossidazione. In tale modo perdite non sono possibili. E ciò lo dimostrano le analisi preliminari ripetute sopra zolfi gialli, analisi le quali danno il 100 % dello zolfo contenuto nel campione e determinato per altra via. Più oltre poi nelle conclusioni, chiama il metodo di Carius, così seguito « *inappuntabile* » e crede di aver trovato per mezzo di questo metodo quantità che oscillano dallo 0,5 sino al 2.4 % di bitume nei così detti zolfi oscuri di Sicilia.

Il Prof. Oddo volle affidare a me la continuazione di queste ricerche. che acquistavano nuovo interesse per le conclusioni di grande importanza industriale, oltre quella d'importanza puramente scientifica per la genesi suddetta del minerale alle quali arriva il prof. Peratoner.

Anch'io però dovetti constatare che il metodo di Carius eseguito nelle condizioni descritte dal Prof. Peratoner non fornisce quei risultati, ch'egli aveva trovato, bensì sempre superiori al 100 % perchè impiegando dello zolfo tutto puro, ottenni 103-104 sino a 106 % di zolfo!

Interpretai questo fatto nel senso che probabilmente il vetro del tubo veniva intaccato dagli acidi, e l'acido silicico reso libero invece di precipitare rimaneva disciolto o combinato con l'eccesso di acido. e precipitava però dopo con cloruro di bario assieme al solfato baritico. Da ciò le percentuali di gran lunga superiori a quelle tollerabili per piccoli errori sperimentali.

Volli provare a cambiar vetro per ricercare se a ciò si potessero attribuire i risultati opposti a quelli ottenuti dal Prof. Peratoner ed adoperai prima quello infusibile di Boemia, poi dei campioni di vetro speciale difficilmente intaccabile dagli acidi [1]; ma ottenni sempre risultati identici ai miei precedenti. Per maggiore sicurezza nei confronti io adoperava sempre tubi presso a poco della medesima lunghezza e. quantità di acido nitrico, facendo variare solo la quantita dello zolfo impiegato. Io feci in tutto circa una cinquantina di prove: ma qui mi limito a riportarne soltanto le prime prese a caso.

[1] Erano vetri conosciuti in commercio col nome di « Robax » e « Durax » corrispondenti al n. 4703 del Catalogo della Casa « Richard Muller-Uri »; Braunschweig; Einschmelzröhren aus zähem Glase für Schis säfen; extra Qualität, Robax oder Durax glas der Jenaer Glaswerke.

Impiegando tubi di vetro fusibile:

a) zolfo puro

	Zolfo impiegato	Zolfo trovato
1	0,1475	0,1537 = 104,20 %
2	0,1442	0,1491 = 103,39 »
3	0.1390	0,1420 = 102,15 »
4	0,1224	0,1238 = 101.15 »

b) zolfo con bitume

1	0.3010	0,3140 = 104.32 »
2	0.2820	0,2940 = 104,25 »
3	0.2545	0,2640 = 103.73 »
4	0,2130	0.2200 = 103,26 »
5	0.1817	0.1859 = 102.31 »
6	0,1410	0 1440 = 102.13 »

Impiegando tubi di vetro fusibili di Boemia:

1	Zolfo puro	0,1295	0.1372 = 105,94 »
2	Zolfo con bitume	0,1463	0.1525 = 104,24 »

Impiegando tubi di vetro speciale, difficilmente attaccabile dagli acidi:

Zolfo puro	0,1142	0,1211 = 106,04 »

I. campione di vetro:

Zolfo con bitume	0.1250	0,1280 = 102,40 »
Zolfo puro	0,1535	0.1615 = 105.21 »

II. campione di vetro:

Zolfo con bitume	0,1420	0.1476 = 103,95 »

Come si vede le percentuali di zolfo ottenuto superano costantemente di più di due unità intere il 100 teorico.

Data l'assoluta purezza dei reattivi adoperati ció non si poteva spiegare altrimenti che nel modo anzidetto dell'attacco dei tubi di vetro.

Per maggiore sicurezza cercai di separare e dosare l'acido silicico. A questo scopo, la massa pesata come solfato di bario, la disgregai con carbonato sodico potassico; trattai con acqua calda e filtrai. Il filtrato lo acidificai con acido cloridrico concentrato, e tirai a secco tre volte, ripigliando sempre con acido cloridrico. Raccolsi il residuo insolubile in un filtro tarato e lo lavai bene con acqua bollente. Da ultimo lo seccai e lo calcinai in un crogiuolo di platino, pesandolo come $Si\,O_2$. Ma riportando l'$Si\,O_2$ a metasilicato di bario, perchè supponevo che sotto questa forma si trovasse nel solfato, e togliendo questa quantità dal solfato di bario pesato, rifacendo i calcoli sulla differenza non arrivavo nemmeno a circa il 100 teorico. Lo stesso calcolandolo come $Si\,O_2$. Proba-

bilmente nelle condizioni dell'esperienza si forma un miscuglio di silicati che non è facile definire.

Resta intanto così dimostrato che operando nel modo indicato dal Prof. Peratoner col metodo di Carius, si arriva a pesare sempre, assieme al solfato. del silicato di bario, e quindi tutti i risultati delle sue analisi eseguite con questo metodo, debbono ritenersi non attendibili.

Restava a vedersi se era realmente l'acido solforico che intaccava il tubo di vetro. Già guardando la tavola 1. dei risultati analitici si può veder subito un fatto; che cioè l'errore è tanto più grande quanto maggiore è la quantità di zolfo adoperato e tanto più grande quanto più grande è la quantità di acido solforico formatosi.

Per averne una controprova pensai di neutralizzare tale acido man mano che si formava chiudendo nel tubo di Carius non soltanto solfo ed acido nitrico, bensì anche Ba $(NO_3)_2$ in piccolo eccesso sul calcolato. Operando allora con solfo puro, ottenni risultati del tutto corrispondenti ai teorici. Riuscii così non solo a definire la causa dell'errore, ma anche a trovare il mezzo esatto per evitarlo. rendendo da ora in poi possibile con tutto il rigore simili indagini. Invero in letteratura si trova indicato l' uso simultaneo dell'acido nitrico e di un sale di bario (nitrato o cloruro) nel metodo di Carius per la determinazione dello zolfo in un lavoro di E. Rupp [1] del 1908. epoca in cui s'erano ottenuti già i primi risultati in questo laboratorio. Egli però si limita a dire che è soltanto vantaggioso (von Vorteil ist) operare in queste condizioni.

Le mie ricerche invece dimostrano che ciò è indispensabile; a meno che non si tratti di sostanze organiche solforate le quali contengano una percentuale molto limitata di zolfo e quindi essendo la produzione ido solforico ugualmente limitata, l'attacco del vetro rientra nei limiti degli errori sperimentali; perciò era sfuggita finora questa causa di errore nello studio dei numerosi composti solforati organici. I risultati che si ottenevano erano però sempre superiori al calcolato. Basta per tutti guardare quelli riportati da G. Oddo ed A. Mannessier nell'analisi della tiocanferimide da loro scoperta [2].

Dirò ancora che cercai pure se si potesse rendere esatto il

(1) Chemiker Zeitung. 1908, 984. Zeit. Anal. Chem. (1910), 49, pag. 230.
(2) Gazz. chim. ital. 40, I, 42.

metodo di Carius chiudendo nel tubo, oltre l'acido nitrico, dell'acido cloridrico per cercare di rendere insolubile l'acido silicico man mano che si forma; ma i risultati ottenuti diedero anch'essi valori molto più elevati del 100 teorico.

Come Rupp [1] anch'io ho potuto constatare che nel determinare lo zolfo nel modo che fu descritto, resta facile asportare completamente dal tubo il precipitato formatosi di $BaSO_4$. Esso difatti si stacca molto facilmente dalle pareti, perchè alquanto grumoso. Bisogna solo avere l'avvertenza di evitare con ogni cura che cada qualche piccola scheggia di vetro nel bicchiere contenente il precipitato, perchè verrebbe da esso mascherata.

Passando ora alla determinazione del bitume dico che i campioni di zolfo bituminoso che io dovevo analizzare appartenevano a 6 miniere, 2 della provincia di Avellino e 4 della Romagna. Operai per essi come ho descritto avanti per lo zolfo puro, cioè ossidai con HNO_3 a 180-200° in tubo chiuso sempre in presenza di $Ba(NO_3)_2$. Il precipitato formatosi di $BaSO_4$ venne raccolto con le solite cure. Ora nella calcinazione osservai che parte del precipitato si riduceva a solfuro, malgrado io bruciassi il filtro, dopo aver staccato quasi tutto il precipitato, sul filo di platino fuori del crogiolo. In alcuni campioni anzi il precipitato fatto cadere dal filtro nel crogiolo, diventava brunastro appena io vi poneva sotto la lampada, indi ritornava quasi bianco dopo la calcinazione; facendo poi cadere qualche goccia di acido solforico nel crogiolo si sentiva un leggero odore di acido solfidrico. Questa riduzione del solfato di bario in solfuro era dovuta a sostanza organica che, anche nel riscaldamento in tubo chiuso rimaneva non ossidata.

Alcune volte poi questa sostanza organica si trasformava in carbone grafitoide che non si poteva assolutamente scacciare nè per azione d'acidi nè per azione del calore. Occorreva allora rifare la determinazione. Questo fatto è molto importante, perchè potrebbe essere causa di grandi errori.

Pertanto io dopo una leggera calcinazione del precipitato aggiungevo alcune goccie di acido solforico concentrato e tornavo a calcinare. A questo modo il solfuro che si era formato si trasformava di nuovo in solfato.

Ecco senz'altro i risultati delle diverse analisi:

[1] Loco citato.

Miniere di Capone e Sociale	S % nel miner.	trovato % S	trovato % Bitume
campione N. 1	52,20	98,35	1,65
» 2	21.75	98,05	1.95
» 3	7,25	99,30	0,70
» 4	4,02	98.50	1.50
Miniera di S. Appollinare	45,58	97.90	2,10
» Cabernardi	27.20	99.00	1,00
» Formignano	41,43	98,25	1,75
» Perticara	37,70	98,90	1,10

Le percentuali dello zolfo nei minerali le ho eseguite io stesso due anni fa per incarico del Prof. Oddo e le ho tolte dalla sua pubblicazione (¹).

CONCLUSIONI.

Da quanto ho esposto risulta dimostrato:

1. Che il metodo di Carius impiegato nel modo descritto dal Prof. Peratoner per la determinazione dello zolfo, cioè riscaldando in tubi chiusi a 180-200° per 4-8 ore il campione di zolfo soltanto con acido nitrico fumante conduce costantemente e con qualunque varietà di vetro, a risultati erronei, e sempre superiori e di molto al 100 % di zolfo, sia questo impiegato del tutto puro o contenga bitume, perchè entra in soluzione dell'acido silicico.

Pertanto tutte le conclusioni alle quali è arrivato il Prof. Peratoner con l'uso di tale metodo sull'esistenza o meno del bitume nelle diverse qualità di zolfo commerciali di Sicilia, debbono considerarsi come erronee, e lo studio per una classifica razionale degli zolfi resta ancora da farsi.

2. La determinazione dello zolfo, e quindi indirettamente del bitume, col metodo di Carius può eseguirsi soltanto con tutta esattezza chiudendo nel tubo assieme alla sostanza ed all'acido nitrico del nitrato di bario, affinchè l'acido solforico man mano che si forma possa precipitare come solfato di bario, analogamente, a quanto si usa per le determinazioni degli alogeni con la presenza del nitrato d'argento.

(¹) L. c.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università, novembre 1910.

Comportamento delle sostanze organiche ed inorganiche negli organismi vegetali.

Nota I di ETTORE VASSALLO

(*Giunta il 24 dicembre 1910*).

Da tempo è nota l'azione che spiegano alcune sostanze quando vengono introdotte nei vegetali e specialmente quelle che valgono alla ricostituzione delle piante.

Malgrado di tale studio si siano occupati numerosi sperimentatori, i metodi di somministrazione usati finora non sono stati sempre adeguati allo scopo, nè privi di inconvenienti.

Di solito si sono impiegate culture in terreni o liquidi nutritizi speciali, nei quali vien introdotta la sostanza che si vuole cimentare.

Le culture in terreni però non hanno potuto dare risultati precisi, sia per le speciali condizioni fisiologiche in cui viene a trovarsi la pianta; sia per la lentezza con la quale avviene l'assorbimento che fa sfuggire in gran parte, e talvolta anche del tutto, la natura dei fenomeni che si svolgono; sia quantitativamente, perchè della sostanza propinata solo una piccola parte vien assorbita ed assimilata. Numerosi sono gli sperimentatori che si sono valsi di questo metodo. Tra i più importanti lavori rammenteró che nel 1863 Besanez (1) fece, con colture in terreno, delle ricerche sull'assorbimento dei veleni metallici nelle piante. Egli operò con carbonato di piombo, rame, zinco ed ossido di mercurio e trovò che le piante non assorbono dal suolo tali principii, o in quantità estremamente tenui.

Nel 1899 Lutz (2) riprese lo studio di sostanze attive sulle piante di *Tea mais*. *Cucurbita maxima, Helliantus annuus*. ecc., coltivati in sabbia silicea, sterilizzata ed ha impiegato come prodotto di studio numerose ammine di alcaloidi. Trovó che le ammine a peso molecolare basso sono facilmente assimilabili senza subire una previa trasformazione in ammoniaca ed acido nitrico. Per contro la fenil-

(1) Bull. Soc. Chim., Paris, I, 315, II Serie.
(2) These de Paris, Masson, 1899.

ammina, naftilammina, e gli alcaloidi esercitano una azione tossica sulle piante.

Numerosi studi della stessa natura, sulla influenza di certi sali inorganici sulla vegetazione, furono pubblicati da quell'anno ad oggi e per brevità rimando alle memorie originali. (1) Nel 1906 Lefevre (2) ricercó l'influenza dei prodotti assimimilati sulla sintesi delle sostanze azotate e degli albuminoidi nelle piante ed osservò che le piante tollerano benissimo anche la tirosina, la glicocolla, la leucina ecc., purchè vengano propinate a dosi molto piccole.

Tentativi di somministrazione mediante l'allevamento delle piante in soluzioni nutritizie furono fatte su larga scala. A questo scopo, quando la pianta ha raggiunto un certo grado di sviluppo in una data soluzione nutritizia, si aggiunge la sostanza di cui si vuole sperimentare il comportamento. La prima idea di questo metodo si trova riportata nella *Physique des arbres* di Duhamel, in cui si vuole anche dimostrare che le soluzioni concentrate sono nocive alle piante ed è citato il caso di piante boschive allevate in soluzioni acquose.

Fanno seguito i lavori di De-Saussure (3) che esperimentò in soluzioni l'assorbimento delle materie zuccherine a mezzo delle radici, e notò che le piante assorbono una quantità rilevante del liquido in prova ed il 30 $^0/_0$ di zucchero.

Lavori analoghi fecero in seguito molti altri (4). Più recentemente Laurent (5) riprese gli studi sull'assimilazione degli idrati di carbonio e Lutz (6) sperimentò l'azione dei composti a nucleo benzenico, operando con muffe in liquido Raulin: constatò che l'azione tossica varia, per le ammine, di intensità secondo che il

(1) Bull. Soc. Ch. Paris-XIX. 628, 1235, 1239-C R. Acc. de Fr. CXXXIV. 1228-Bull. the coll. Agric. Tokio V, 461, 491, 509, 513, 517-VI, 2. VII, 83, 95,-Central Bl. fur Agrik. Chem. 1904 (Loew) 10-1905 (Voelcher), 3° - 1906 (Randa)-Bull. Imp. centr. Ag. Exp. St. Japan I. 1. pag. 35 - Cantr. Bl. d. Chem. 1905 (Parchet, Ewert. Toyonayo, Bela) - Staz. Agr. Sperim. XXXVIII 1015-Journ. f. Landw. LIV, 123 (1906).

(2) Revue gen. de Botanique XVIII, 1906 - 146 ecc.

(3) Recherches Chimiques sur la vegetation. Paris 1804.

(4) Sachs - Fisiologie vegetale p. 134-C. Bl. d. ch XVII. p. 257 (1862) - C. R. acc. de Fr. L. VIII 828 (1863).

(5) These de Paris, 1903.

(6) C. R. du Congres des Sc. Paris, 1903.

gruppo NH_2 è fissato direttamente al nucleo benzenico oppure alla catena laterale.

Nel 1° caso l'addizione del composto al liquido Raulin impedisce lo sviluppo del fungo, nel 2° caso diminuisce soltanto il peso del raccolto.

Da ultimo adottando tale metodo Ciamician e Ravenna [1] cercarono di studiare il comportamento e la trasformazione dei glucosidi e dei relativi prodotti di scissione nei vegetali. Ma dalle esperienze con tali culture ebbero risultati incerti, per cui stimarono meglio ricorrere alle colture in terreno ed alla inoculazione nel fusto.

Gli scarsi risultati ottenuti con questo processo, malgrado i numerosi studi, debbono attribuirsi, a mio credere, spesso alla concentrazione della soluzione, per gli equilibri osmotici che si vengono a determinare; più sovente alla attività biologica, talvolta grande della sostanza che si cimenta, contro la quale la pianta si trova in condizione da non potersi difendere con fenomeni di compenso.

Altri metodi sono stati adottati per propinare sostanze attive nei vegetali. Si è infatti ricorso alla inoculazione della sostanza in istudio nel caule della pianta. A questo scopo, praticata in questo un foro con una trivella, se si tratta di un vero fusto legnoso, oppure con un temperino, se è a consistenza erbacea, si riempie della sostanza e poi si chiude l'epidermide, che si è avuto cura di non staccare completamente, e si ricopre con cera o paraffina.

Così nel 1898 il Perosino [2] fece con tale sistema delle inoculazioni di cianuro di potassio in piante di vite ed alberi fruttiferi, a scopo farmacoterapeutico, cioè onde curare tali piante dalle malattie crittogamiche e parassitarie, che spesso le infestano. Tralasciando di entrare a discutere il lato terapeutico della questione, noterò come l'autore asserisca di essere riuscito a fare assimilare alle piante in esame, operando in tal modo, quantità ingenti di detto sale, senza osservare il minimo deperimento, per quanto come tossico agisca sugli organismi animali.

Nel lavoro poc'anzi citato Ciamician e Ravenna [3] ricorsero

(1) Gazz. chim. ital., XXXVIII, pag. 682.
(2) Gazzetta delle campagne, Torino, settembre 1898 luglio 1899.
(3) Gazz. chim. ital. XXXVIII, 682.

pure a questo metodo senza ottenere risultati soddisfacenti, perchè le piante soffrono con tale trattamento un rapido deperimento.

Infatti come è facile immaginare, il trauma altera e spesso profondamente i tessuti della pianta che l'hanno subito; intervengono fenomeni d'infezione parassitaria, che si sostituiscono a quelli biologici vegetali dei quali si va in cerca; avviene necrosi nei tessuti che può modificare per se stessa la sostanza; pertanto la pianta spesso muore ed i risultati che si possono ottenere riescono tutt'altro che attendibili.

Questo sistema venne esteso anche a piante che presentano nel caule un vuoto come canne, bambù, ecc., sotto forma di vere iniezioni nella speranza che la soluzione della sostanza iniettata assorbita per i tessuti radiolari fosse rapidamente posta in circolo. Ma ciò non avviene, come io pure ho potuto sperimentare, colla rapidità necessaria, mentre sopraggiungono facilmente i già accennati fenomeni di necrosi dei tessuti con immediato deperimento della pianta.

Si può dire dunque che, per imperfezione di metodi, molte sostanze non si sono potute studiare nel loro comportamento in seno ai vegetali e che molte altre conclusioni, alle quali si è arrivati, sono spesso azzardate.

Per poter dare sviluppo in modo razionale alle ricerche sulla attività e sulla trasformazione di determinate sostanze nel metabolismo delle piante, io ho pensato ch'era necessario anzitutto cercare un nuovo metodo di somministrazione diretta; un sistema che togliesse cioè fra noi e la pianta l'intermediario del terreno e dei mezzi di coltura e che ci ponesse in comunicazione diretta cogli organi di assimilazione materiale, cioè con le radici, in modo da poter costringere queste ad assorbire *in toto* la soluzione somministrata colla maggiore rapidità possibile, in ordine col potere diffusivo dei liquidi nelle piante.

Da qualche tempo ho incominciato una serie di esperienze con degli apparecchi da me costruiti per poter iniettare, a mezzo delle radici, soluzioni di sostanze nelle piante.

Già m'erano note le esperienze di Mac Dongal ([1]) fatte sui rami

([1]) Botan. Gazette, XII, 1906, pag. 293.

di piante sensitive per lo studio del comportamento delle stesse di fronte alle forti pressioni.

Un tubo di gomma che partiva da un recipiente pieno di liquido era in comunicazione con un ramo staccato da una pianta e contemporaneamente si esercitava sul liquido una pressione con una piccola pompa, alla cui leva era attaccato un peso per ottenere una pressione di una certa durata.

Su questo principio sono basati i due apparecchi che descrivo in questa memoria, limitandomi qui ad esporre soltanto la parte meccanica dell'operazione e a qualche cenno sulla tolleranza che presentano le piante ad assorbire notevoli quantità di soluzione. Tutta la parte fisiologica e quella chimica che riguarda le trasformazioni che sono capaci di subire i corpi di funzione diversa messi in circolo nelle piante incomincerò ad esporla in prossime note successive.

Modello primo — Nella prima serie di esperienze mi sono servito di un palo iniettatore piuttosto primitivo. Questo constava di un corpo di tromba (*a*) comunicante direttamente con un tubo a T (*b*) il cui ramo laterale munito di una chiavetta va a passare in un recipiente contenente il liquido da iniettare ed attaccato alla parte posteriore dell'apparecchio. La parte inferiore di questo tubo comunica a sua volta mediante un rubinetto con un manometro a mercurio dal quale a qualche centimetro di distanza dal punto di attacco parte un tubo laterale, con prolungamento in caucciù e chiuso da una pinza a molla, il quale è destinato a comunicare colla pianta.

Preparazione dell'esperienza.

Al principio dell'esperienza lo stantuffo si trova in fondo al corpo di tromba (a); si apre la chiavetta (c) e si chiude completamente quella (d). indi si solleva lo stantuffo per prelevare il liquido dal recipiente che lo contiene. Quando tutto il tubo (a) è carico di liquido si inverte la chiusura delle chiavette, mentre si apre una pinza a molla (f), che chiude il caucciù laterale al manometro. Si abbassa allora lo stantuffo e si arguirà che è scacciata tutta l'aria dall'interno dell'apparecchio quando il liquido verrà a sgorgare dall'apertura del caucciù.

Si mette indi allo scoperto, con cura, la radice di una pianta

in modo che non venga lesa in alcuna sua parte, si smozza in punta si innesta al caucciù dell'apparecchio e vi si fissa con una legatura. Compiuta questa operazione, si abbassa lo stantuffo, e quando il mercurio, nei due rami del manometro, avrà raggiunto il dislivello voluto, si chiude la chiavetta (d) per impedire ogni perdita di liquido. La pianta assorbe lentamente sotto la pressione il liquido propinatole, mentre la colonna di mercurio si abbassa man mano.

Nel caso che si voglia rinnovare l'operazione e non si avesse più liquido a disposizione, nel corpo di troma, è sempre possibile prelevarlo dal recipiente di riserva col metodo già indicato.

L'ottimo funzionamento di questo apparecchio mi ha permesso di eseguire con soddisfacenti risultati fino dalla primavera 1909 e e nella estate dello stesso anno una serie di interessanti esperienze su diverse piante.

Le prime esperienze e loro risultati.

Le prime esperienze vennero fatte su piante diverse.

Anzitutto ho voluto istituire delle prove di controllo per assicurarmi che tutto il liquido iniettato resti nell'organismo vegetale e non trasudi attraverso le pareti radicali a causa della pressione che deve sostenere la pianta. A tal uopo ha sradicato una pianta di vite nel punto massimo della sua attività ed accuratamente ne ho ripulite le radici, ad una di queste ho applicato l'apparecchio carico di acqua, a pressione; nessuna anormalità si è verificata e nemmeno il trasudamento attraverso le pareti radicali. Ed è uopo immaginare che man mano che il liquido veniva assorbito trovasse una necessaria elasticità dilatatoria ne itessuti vegetali, e che contemporaneamente ne venisse eliminato per le foglie per traspirazione.

Ho quindi iniziato delle esperienze sopra piante in terreno, e ne riferisco i risultati numerici nelle tavole seguenti.

Numero delle esperienze	Data	ore e minuti	Altezza della colonna di mercurio in cm.	Abbassamento della col. di Hg in cm.	Quantità di liq. assorbito per ogni esperienza	Quantità di sostanza pura assimilata	Soluzione adoperata sua concentrazione e suoi caratteri	Pianta in esperienza e sue condizioni fisiologiche	ANNOTAZIONI
1	12-VIII-909	15	40	—			Acqua distillata	Vite (Vitis vinifera) altezza m. 2, vegetazione normale	Diametro della radice mm. 3.4
		17,40	28	5,3					
	13 id.	9,55	13,2	13					
		16,15	6,5	16,4					
	14 id.	20,15	1.2	19	cc. 23,86	—			
2	18-VIII-909	14,54	45	—				Vite (Vitis vinifera) altezza m. 1,50 vegetazione normale	* Si nota una depressione di 10,5 cm. nella colonna di mercurio
		15,14	42	2,4					
		17,35	15	12.5					
		10,40	— 10,5 *	29.8	cc. 37,36	—	Acqua distillata		Diam. della radice mm. 3,4
3	5-IX-909	10 8	78	—			Soluz. di solfato di atropina all'1 % 1cc. = gr. 0,01	Nocciolo (Coryllus Avellana) altezza m. 1, vegetazione normale	Diametro della radic mm. 4
		15,40	55,5	7,9					
		22,25	45,8	11,5					
	6 id.	7,50	38.8	14					
		11,30	34,2	15,4					
		21,40	27	18,6					
	7 id.	8	24	19.3	cc. 24,2	gr. 0.242			
4	11-IX-909	10,45	52	—			Soluz. di caffeina al 5 % 1 cc. = gr. 0,005	Frassino (Fraxinus excelsior) altezza m. 1,50, vegetazione normale.	Diam. della radice mm. 10 * Si ha una depressione di cm. 8,2 nella colonna di mercurio
		12	— 8,2 *	35	cc. 43,96	gr. 0,219			
5	7-II-910	10,15	71.5	—			Soluzione di cloruro sodico al 0,5 %	Vitet (Vites vinifera) altezza m. 1,80, vegetazione normale	Diam. della radice mm. 5,2
		13,50	0	36,2					
	8 id.	13,55	80	—					Si rinnova l'esperienza sulla stessa radice
		20,20	0	40.5					
	9 id.	10,40	83,5	—					Si rinnova l'esperienza sulla stessa radice
		15,10	49	17,5					
		16,50	39,7	22,5					
		10,40	— 4 *	44,6	cc. 121,3	gr. 0,6065			* Si notano 4 cm. di depressione nella colonna di mercurio

Osservazioni alle prime esperienze. — Dalle prove preliminari che avevo fatte *extra terreno* mi era risultato che le robuste radici di una pianta resistono anche ad una pressione superiore agli 80 cm. di mercurio, per cui d'ordinario al principio dell'esperienza innalzavo presso i 75 cm. la colonna di mercurio del manometro. Man mano che il liquido veniva assorbito si abbassava la colonna di mercurio. in un ramo mentre si alzava nell'opposto quella a contatto del liquido, per cui la pressione nell'apparecchio per ogni cm. di abbassamento della colonna diminuiva del doppio, e ció costituiva già un inconveniente perchè l'esperienza non veniva condotta in eguali condizioni di pressione ed occorreva sorvegliare troppo l'apparecchio. E non solo, un altro inconveniente si verificava; quando al termine dell'esperienza il mercurio si trovava alla stessa altezza, nei due rami del manometro uon si arrestava a questo punto, ma il tubo di caucciù ripieno di liquido agiva come sifone ed esercitava una forza ascenzionale sulla colonna di mercurio. per cui questo traboccava nella conduttura in in gomma e si portava a contatto della radice. Così non era possibile rinnovare l'esperienza senza sciogliere l'attacco alla pianta. Inoltre fra il punto di attacco all'apparecehio e quello di attacco alla radice correva una distanza troppo grande per cui il caucciù risentiva una dilatazione che poteva essere causa di errori considerevoli nella lettura dell'assorbimento del liquido.

Ed infine vedevo inopportune che le soluzioni da iniettare si dovessero trovare a contatto col mercurio perchè eventuali alterazioni dei soluti stessi avrebbero potuto portare a risultati differenti ed inaspettati.

Modello secondo — In seguito a tali osservazioni, mi sono deciso a modificare completamente l'apparecchio, cercando principalmente di rendere costante la pressione; di eliminare il manometro a mercurio, sicchè il nuovo modello risulta così costituito:

Un tubo di vetro a U le cui branche sono della lunghezza di un metro porta in quella destra, che termina superiormente ad imbuto presso la curva una diramazione laterale, destinata a comunicare con la radice di una pianta, ed un po' superiormente una chiavetta a chiusura perfetta per togliere ogni comunicazione con l'esterno. La branca sinistra comunica al suo limite superiore per mezzo di un tubo a T con una scatola pneumatica a doppia parete in ottone. munita di un manometro metallico (che segna da 0 ad 1 atmosfera), posta sulla parte posteriore dell'apparecchio

Al ramo laterale di questo tubo a T è applicata una valvola a pressione.

Ridotto a tale semplicità l'apparecchio ha tutti i requisiti necessari per il buon andamento della esperienza. Infatti si introduce il liquido da iniettare per l'imbuto (a) tenendo aperta la chiavetta (b) e la valvola (d). Il liquido verrà così a stabilirsi allo stesso livello nei due rami e potrà arrivare anche a pochi centimetri dalla valvola (d). Indi si scaccia l'aria dalla gomma (c) aprendo la pinza a molla (h) e si fa l'applicazione alla radice convenientemente preparata.

Chiusa la chiavetta (b) con una pompa premente (l) si comprime l'aria nell'apparecchio e la pressione interna ci verrà indicata dal manometro applicato alla scatola pneumatica.

Vantaggi nel nuovo apparecchio — Con questo dispositivo è evidente che quando la pressione interna sarà aumentata per es. di 1 atmosfera la massa dell'aria contenuta nell'apparecchio sarà raddoppiata. E per quanto il liquido, che viene assorbito dalla pianta sotto l'influenza della pressione, lasci spazio al dilatarsi del volume del gas, questa dilatazione non potrà mai portare apprezzabili variazioni nella pressione interna dell'apparecchio, data la grande disparità che corre fra il volume della scatola pneumatica ed il relativamente tenue volume della diramazione sinistra del tubo ad U.

Fra gli altri vantaggi si noti inoltre la breve distanza che corre fra l'apparecchio e la radice della pianta, essendo stato possibile trasferire alla base dell'apparecchio la diramazione (c) e la chiavetta (b), ciò che concorre ad una maggiore precisione nelle esperienze.

Ed infine quel che più importa si è che ci offre un campo di osservazione assai maggiore giacchè mentre coll'altro modello si poteva osservare, durante una sola operazione, un abbassamento della colonna di mercurio non superiore ai 45 cm., col modello in parola è possibile fare osservazioni per uno spazio di tubo di circa un metro, e si può abbandonare a sè l'apparecchio per un certo lasso di tempo senza che sia necessario interrompere menomamente l'esperienza.

Esperienze della primavera 1910 — Con tale apparecchio ho iniziato nella primavera testè decorsa una serie di esperienze con esito felicissimo, che riferisco senz'altro:

Numero dell'esperienza	Data	Ore e minuti	Pressione segnata dal manometro in cm.	Abbassamento della colonna liquida in cm.	Volume del liquido assorbito in cm.	Quantità di sostanza attiva assimilata in gr.	Soluzione impiegata per le iniezioni	Pianta in esperienza e sue condizioni fisiologiche	OSSERVAZIONI
1	20-IV-910	17	45				Nitrato di potassio all'1 %	Dialtea (Hybiscus Illiacus) altezza m. 2, condizioni fisiologiche normali	Diametro della radice mm. 3
		17,30	44	1,2					
		18,10	44	2,3					
		18,25	43	3					
		19	42,5	4					
	21 id.	9,30	39	29,2					
		10,50	38,2	31,3					
		12	37,4	35,5					
		15,20	36,2	43,5					
		17,15	35	49,3	60,3	0,606			
2	22-IV-910	18,10	48	—			Cloruro sodico all'1 %	Dialtea (Hybisrus Illiacus) altezza cm. 1,50. condizioni fisiologiche normali	Radice del diametro di mm. 4
		18,45	48	1,2					
		19,30	47	2.5					
	23 id.	9,15	40	32.5					
		10,29	39	34,7					
		11.5	39	36					
		12	38	38,5					
		15,5	37	46					
		17.10	36	51	64,25	0.642			
3	10 5-910	17,30	46	—			Cloruro sodico all'1 %	Dialtea (Hybiscus Illiacus) altezza m. 1,5, condizioni fisiologiche normali	Diametro della radice mm. 5
		18	46	1,2					
		18,25	45,5	2,5					
		19	44	3,7					
	11 id.	9,20	40	39					
		10,10	39	41					
		11	38,5	43					
		12,5	38	45					
		14,20	37	51					
		16	36	55					
		17,20	35,5	60,2	77,11	1,771			

Dalle tavole antecedenti è facile scorgere quale grande quantità di liquido sia una pianta capace di assorbire con questo sistema di somministrazione; come il vero vantaggio di questo nuovo metodo stia principalmente nel fatto che ci è permesso di operare sopra piante in condizioni fisiologiche normalissime, anche di una mole abbastanza considerevole, per cui sarà tanto più facile osservare dei mutamenti quando si voglia studiare l'azione di sostanze di una speciale attività o costituzione chimica. I vari fenomeni si rileveranno così in modo lento e graduale. e quindi riusciranno più facilmente apprezzabili e classificabili all'osservatore. Si avrà infine una quantità considerevole di sostanza vegetale per lo studio chimico delle modificazioni che può subire la sostanza attiva in esame nell'interno della pianta.

Vedremo come ho detto, nelle prossime note se questo cambiamento forzato obbedisca a leggi speciali relative alla concentrazione. alla quantità dei liquidi iniettati oppure a qualità biologiche della pianta. Per ora mi limito a dire che l'assorbimento cresce coll'aumentare del diametro della radice scelta per l'inoculazione e che si presenta massimo quando tale è pure l'attivitá della pianta.

Infatti esperienze eseguite alla fine dell'inverno 1910 parlano in proposito avendo una sola pianta assorbito, col primo apparecchio, nello spazio di 48 ore cc. 121.3 di soluzione di NaCl al 0,5 $^0/_{00}$, mentre le esperienze che ho riportato della fine dell'estate 1909 dimostrano quanto inferiore fosse l'assorbimento in quei mesi in cui l'attività della pianta stava per diminuire.

Di tutte le piante iniettate non vi fu alcuna che abbia sofferto disturbi fisiologici in seguito alle inoculazioni, anzi in alcune di esse specie in quelle che furono oggetto delle ultime osservazioni, ho notato un vero rinvigorimento e benessere generale.

In seguito dunque agli ottimi risultati che ha dato l'ultimo modello del mio apparecchio, ho iniziato una serie di ricerche per studiare il comportamento e le trasformazioni che possono subire nel metabolismo vegetale certe sostanze organiche ed inorganiche.

Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università. Dicembre 1910.

Responsabile **Emanuele Paternò.**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

E. Vassallo — Comportamento delle sostanze organiche ed inorganiche negli organismi vegetali (Gazz. chim. ital., XLI, *a*, 342).

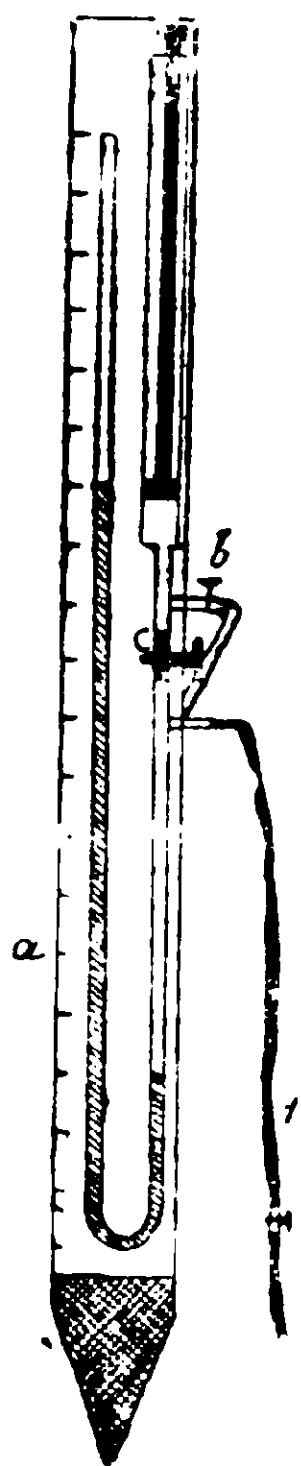



FIG. 1

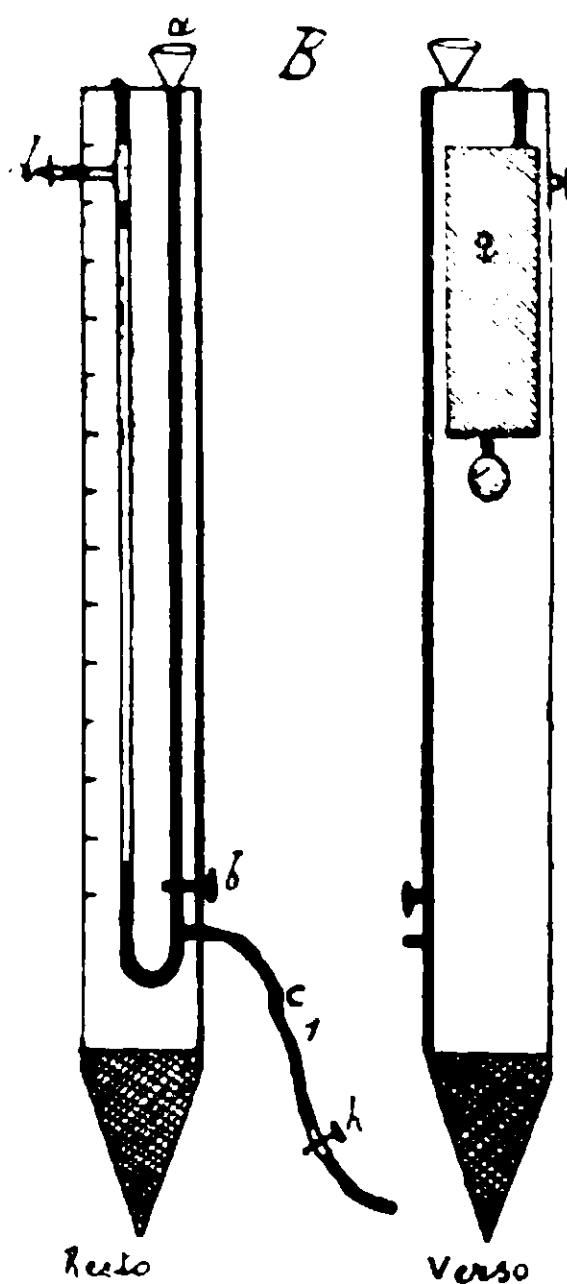



FIG. 2

Influenza dei sali neutri sulla velocità di reazione.

Nota di G. POMA.

Parte teorica.

E' noto che la più grave obiezione mossa contro la teoria della dissociazione elettrolitica, consiste nella impossibilità di estendere immediatamente la legge di Guldberg e Waage agli elettroliti forti. Gli studi teorioi e le ricerche sperimentali compiute con lo scopo di chiarire la causa di questa anomalia, non hanno ancora potuto risolvere il problema, ma hanno valso a mettere in luce tutta una serie di fatti nuovi, intimamente collegati tra loro, rendendo così possibile il considerare la questione sotto un punto di vista unitario.

Al comportamento irregolare degli elettroliti forti rispetto alla legge di Ostwald, fa riscontro un'altra apparente contraddizione alla legge dell'azione di massa, studiata con ampiezza, specialmente per l'iniziativa di F. Spohr (¹) e di S. Arrhenius (²).

La velocità di scomposizione idrolitica dei saccarosio o di un estere per azione catalitica degli ioni idrogeno dovrebbe essere proporzionale alla concentrazione di questi ultimi. Ciò in realtà si verifica soltanto in via grossolanamente approssimativa, poichè si nota che la velocità di reazione varia al variare della concentrazione del catalizzatore, più rapidamente di quanto vorrebbe la legge della semplice proporzionalità. Ma v' ha di più: Se mantenendo invariata la normalità dell'acido e del substrato, come si convenne di chiamare la sostanza che subisce la lisi, si fa avvenire la reazione in presenza di un sale neutro, avente in comune con l'acido l'anione, si osserva che la velocità di scomposizione è maggiore di quella che si avrebbe in assenza del sale. Il decorso del fenomeno è dunque diametralmente contrario a quello che la legge dell'azione di massa farebbe prevedere.

Invece, se in luogo di un elettrolita si aggiunge alla soluzione, in quantità non eccessiva, una sostanza non ionizzata si osserva (³)

(¹) Zeit. physik Chemie II, 194.
(²) Zeit. physik Chemie I, 110; IV, 240.
(³) Arrhenius loc. cit., Kullgren Zeit. physik Chemie XXXVII, S. 613.

che la velocità di reazione non subisce variazioni sensibili: ciò significa che l'azione acceleratrice esercitata sui processi catalitici dalle sostanze estranee, sembra essere una caratteristica essenzialmente ionica.

S. Arrhenius (¹) ha compiuto una ricerca intesa a stabilire quali variazioni avvengano nelle costanti di dissociazione degli acidi deboli, quando essi si trovino in soluzione insieme con sali neutri fortemente dissociati. Il risultato di tale ricerca fu che le loro costanti, in tali condizioni, sono aumentate. Bodan von Szyszkowsky (²) eseguì alcune ricerche inspirate allo stesso principio, studiando l'acidità delle soluzioni acquose di anidride carbonica in presenza di sali neutri, giungendo alle stesse conclusioni. Può dunque senz'altro ritenersi molto probabile, che la presenza di ioni liberi eserciti sulle molecole indissociate degli elettroliti in soluzione, una influenza dissociante. Ciò può spiegare, almeno in parte, l'anomalia presentata dagli elettroliti forti rispetto alla legge di diluizione; infatti potrebbe ammettersi che tale legge non fosse rigorosamente valida in nessun caso; per gli elettroliti deboli lo scarso numero degli ioni presenti nelle soluzioni, eserciterebbe sulle molecole indissociate un'influenza ionizzante tanto piccola, che i suoi effetti rientrerebbero nei limiti degli errori sperimentali, mentre invece tale influenza diverrebbe molto sensibile nel caso degli elettroliti forti.

L'aumento del grado di dissociazione degli acidi provocato dall'aggiunta alle loro soluzioni di sali neutri, non basta a spiegare l'influenza acceleratrice tanto notevole che questi ultimi esercitano sui processi catalitici. Apparve quindi necessario ricercare altri fatti che potessero portare nuova luce sul difficile problema. Studi di questa natura vennero intrapresi specialmente per merito di S. Arrhenius. Questi ha rilevato (³) dalle esperienze di R. Abegg (⁴), che la pressione osmotica, misurata indirettamente col metodo crioscopico, di soluzioni contenenti quantità crescenti di saccarosio, non è proporzionale alla concentrazione, ma che invece cresce più rapidamente di essa. In conseguenza, calcolando la pres-

(¹) Zeit. physik Chemie XXXI, S. 197.
(²) Zeit. physik Chemie LVIII, S. 420, LIII S. 421, LXXIII S. 269.
(³) S. Arrhenius Bihang till K. svenska Ve. Akad. Handlingar, 24 Afd. II.
(⁴) R. Abegg Zeit. physik. Chemie, XX, S. 231.

sione osmotica di una soluzione molare di saccarosio, in base alle citate esperienze crioscopiche, non si ottengono valori costanti come la teoria prevederebbe, bensì valori crescenti con la concentrazione.

E' possibile seguire le variazioni della pressione osmotica molecolare, ricorrendo ad un fattore binomiale $1 + \alpha C$, in cui C esprime la normalità della soluzione e α è un coefficiente numerico; chiamando allora con π — e con $\pi_{x \frac{1}{c}}$ le pressioni *osmotiche molecolari*, calcolate per una mole in un litro, in base a misure crioscopiche eseguite per la prima ad una diluizione $\frac{1}{C}$ e per la seconda ad una diluizione grandissima avremo:

$$\pi - = \pi_{x \frac{1}{c}} (1 + \alpha C)$$

Analogamente Arrhenius ricavò dalle esperienze di Ostwald (¹) e di Spohr (²) che la costante specifica d'inversione del saccarosio, pur rimanendo invariata la concentrazione del catalizzatore, cresce con la normalità del substrato. Operando come nel caso precedente, Arrhenius ottenne quale coefficiente numerico nel fattore binomiale, un valore uguale a quello di α. Le conclusioni tratte da queste considerazioni sono le seguenti:

« La pressione osmotica che domina nelle soluzioni non è proporzionale alla concentrazione, ma cresce più rapidamente di essa.

« La pressione osmotica totale nella soluzione non estremamente diluita di un miscuglio, è generalmente superiore alla somma delle pressioni osmotiche che possederebbe da sola ogni singola sostanza.

« La velocità di reazione non è proporzionale alle concentrazioni delle sostanze reagenti come vorrebbe la legge di Guldberg e Waage, bensì alle loro pressioni osmotiche.

Potrebbe sembrare che questi fatti, insieme con l'altro già valutato della influenza dissociante degli ioni liberi, potessero es-

(¹) Journ. prakt. Chemie, XXXI, S. 115.
(²) Loc. cit.

sere invocati per spiegare l'influenza acceleratrice esercitata dai sali neutri sui processi catalitici.

Però esaminando più attentamente la questione, è facile constatare che essi non possono assolutamente essere ritenuti come l'unica causa dell'anomalia. Da numerose ricerche (1), che però Lundèn ha contraddetto, risulterebbe che l'azione dei sali neutri sui processi catalitici, sarebbe tanto più sensibile quanto più diluito fosse l'acido impiegato per l'idrolisi. Ora ciò starebbe in aperto contrasto con quanto è emerso sulla forma della funzione che collega la concentrazione con la corrispondente pressione osmotica. E' poi evidente che l'influenza dissociante degli ioni, in cui si scindono i sali neutri aggiunti, dovrebbe crescere col numero di molecole indissociate dell'acido presente in soluzione. Oltre a ciò l'anomalia dipende in grado molto elevato dalla natura chimica dei sali neutri usati, ciò che rende difficile l'ammettere quale causa unica determinante di essa, delle azioni di natura puramente fisica, come sembrano essere quelle ricordate. In ogni modo l'entità stessa dell'anomalia esclude un'interpretazione di questa natura.

Giunti a questo punto, due sono le spiegazioni che più frequentemente s'incontrano nella letteratura dell'argomento, l'una è dovuta a H. E. Amstrog (2) a R. J. Caldwell (3) a R. Wymper (4) e si riannoda alla teoria dei *solvati* che fu diffusa ed è strenuamente difesa da Harry Jones (5), l'altra è dovuta a S. Arrhenius ed alla sua Scuola, alle cui ricerche fondamentali sull'argomento, dobbiamo quasi tutti i fatti importanti posti in luce.

L'ipotesi secondo la quale dovrebbero esistere in soluzione dei composti complessi formati per la combinazione del soluto col solvente non ha, allo stato attuale delle nostre conoscenze, nulla di ripugnante; anzi dobbiamo ritenerla come la più ragionevole interpretazione di numerosi fatti sicuramente accertati. Ma non è altrettanto lecito seguire H. C. Jones sino alle sue estreme con-

(1) H. Euler. Zeit. physik. Chemie XXXII S. 352. — D. Kellog Journ. Amer. Chemie Soc. XXXI p. 403 and 886. — G. Senter Zeit. physik. Chemie LXX S. 511.

(2) Proc. R. Soc. London LXXIX, pag. 586.

(3) Proc. R. Soc. London LXXVIII, pag. 290.

(4) Proc. R. Soc. London LXXIX, pag. 576.

(5) Harry Jones, Hydrates in acqueous solution, Canergie Institution of. Washington, 1907.

clusioni. Infatti questo Autore, basandosi su ben note anomalie crioscopiche che divengono sensibili solo a concentrazioni alquanto elevate, crede poter calcolare la composizione di questi solvati, senza occuparsi delle possibili concause che potrebbero fortemente influenzare il valore complessivo dell'anomalia. Per esempio, è ben noto, che la condizione necessaria affinchè le pressioni osmotiche siano proporzionali alle temperature assolute (legge di Gay Lussac) è che sia uguale a zero il calore di diluizione, condizione questa che certamente non si verifica nel caso delle soluzioni concentrate e ciò non soltanto per la probabile esistenza dei solvati, ma in generale per tutti quegli equilibri che vengono soostati per effetto della diluizione e dei cambiamenti di temperatura (ionizzazione, autocomplessità, ecc.).

In fine valgono per le soluzioni, per quanto in grado minore, tutte quelle limitazioni che restringono l'applicazione delle leggi generali ai gas non rarefatti.

Amstrong, Caldwel e Wymper ([1]) ammettono come già fu detto, che l'esaltamento del potere sucroclastico degli acidi per opera dei sali neutri, sia dovuto al fatto che questi ultimi possono formare dei solvati sottraendo acqua al sistema: per tal modo la concentrazione, alla quale l'idrolisi si compirebbe, sarebbe in realtà assai maggiore di quella apparente. Come già fece H. Jones ([2]) in base alle anomalie crioscopiche, così anche questi Autori credono poter calcolare senz'altro, il numero di molecole di acqua che dovrebbero unirsi alle sostanze neutre per formare gli idrati in base all'accrescimento della velocità d'idrolisi del saccarosio o dell'etere acetico! A parte molte altre considerazioni evidenti, riuscirebbe sempre singolarmente difficile lo spiegare come la complessità dei solvati di una stessa sostanza neutra, sciolta nelle stesse condizioni fisiche, risulti diversa, a seconda della natura del substrato impiegato per la catalisi.

Ma oltre a ciò, altre ragioni di natura fisica e chimica si oppongono a questa interpretazione.

I solvati appartengono ad una numerosissima famiglia di composti, che vengono designati col nome di complessi. I lavori fon-

([1]) Loc. cit.
([2]) Loc. cit.

damentali di A. Werner (1) e di R. Abegg (2) hanno fatto conoscere alcune regolarità, che permisero di iniziarne lo studio sistematico. Ora, senza voler attribuire a queste regolarità un valore eccessivo, è certo che esse hanno nel campo della chimica inorganica una importanza singolare. Data la mancanza di prove dirette che confermino le vedute di Amstrong e dei suoi collaboratori, non è cosa priva di significato l'osservare, che l'influenza esercitata sul potere sucroclastico degli acidi dai sali neutri, non può essere attribuita unicamente alla esistenza dei solvati, senza urtare contro le regolarità messe in luce da Werner e da Abegg.

Ciò principalmente deriva dalla troppo elevata complessità che dovrebbe attribuirsi a questi solvati ed alle relazioni che intercederebbero tra l'elettroaffinità degli ioni in cui si dissociano i sali neutri usati e l'ordine in cui si seguirebbero le complessità dei loro idrati.

S. Arrhenius (3) partì da un punto di vista assolutamente diverso. Egli, dopo aver ricordato che l'aumento di un grado di temperatura provoca, secondo la legge di vant'f Hoff, un incremento del 10 o del 15 $^0/_0$ sulla velocità di reazione, si propose di scoprire la causa di una influenza tanto grande.

Questo Autore fa notare che nessuna proprietà fisica dei corpi possiede così elevata sensibilità di fronte alle variazioni della temperatura. Secondo il più diffuso modello cinetico del meccanismo delle reazioni, si ammette che la velocità con cui due sostanze reagiscono, sia proporzionale al numero di urti che nel tempo unitario, avvengono tra le loro molecole.

Ora nella teoria dei gas, si dimostra che le mobilità medie delle molecole crescono, per un grado di aumento, appena del 0,15 per cento circa del loro valore: siccome tutto induce a ritenere che altrettanto si verifichi per le molecole dei liquidi e dei corpi in soluzione, così lo stesso aumento di temperatura dovrebbe provocare, un incremento corrispondente nella frequenza degli urti delle molecole e quindi nella velocità di reazione. D'altra

(1) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie-Braunschweig, 1905.

(2) Zeit. anorg. Chemie XX 496 und XLIX, 367.

(3) Zeit. phys. Chemie IV 351, und Bihang till K. svenska Vetensk. Akademien Handlingar Band XXIV Afd. II, N. 2.

parte non si può attribuire il valore tanto elevato del coefficiente di temperatura delle velocità di reazione, alla variazione della viscosità dei liquidi impiegati, poichè è noto che per un grado di aumento, tali variazioni oscillano intorno al due per cento.

Nel caso delle ordinarie grandezze fisiche la variazione per un grado di un aumento di temperatura è, in valore assoluto, presso a poco costante, mentre invece per la velocità di reazione lo stesso aumento di temperatura provoca una variazione che, in valore assoluto, dipende in strettissima misura dalla temperatura alla quale si trova il sistema. Questo fatto costituisce un carattere differenziale importantissimo proprio delle velocità di reazione. Di fronte a fatti di questa natura S. Arrhenius fu indotto ad avanzare l'ipotesi secondo la quale il substrato, che nei noti processi catalitici subisce la lisi, si troverebbe presente nelle soluzioni in forme diverse in equilibrio tra loro; l'una di queste forme sarebbe in ciascun processo, la sostanza realmente attiva, cioè quella che partecipa direttamente alla reazione. L'enorme influenza esercitata dalla temperatura sulla velocità di reazione, sarebbe dovuta al fatto che la concentrazione della parte attiva del substrato dovrebbe, in seguito ad uno spostamento dell'equilibrio, crescere con la temperatura. Si tratterebbe adunque, usando una parola introdotta felicemente da R. Abegg, di un equilibrio termolitico, sul quale oltre alla temperatura potrebbe esercitare notevole influenza anche la presenza di ioni liberi. Questa sostanza ipotetica che potrebbe chiamarsi *substrato attivo*, dovrebbe ad ogni modo essere presente nelle soluzioni in quantità estremamente piccola rispetto al *substrato inattivo*, poichè le proprietà generali delle sue soluzioni non sembrano variare in modo apprezzabile con la temperatura. Siccome poi la velocità di reazione si mantiene proporzionale alla concentrazione totale del substrato, quando si mantenga costante la temperatura, così bisogna ammettere che in tali condizioni la concentrazione M_a della sostanza attiva sia proporzionale a quella M_i della parte inattiva, sarà dunque

$$M_a = KM_i$$

Ciò significa che da una molecola di M_a prende origine una sola molecola di M_i.

Si dimostra ora facilmente che dovrà essere

$$\frac{d\ln . k}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

in cui q rappresenta il calore di trasformazione di M_i in M_a.

Integrando si ottiene:

$$k_{t_1} = k_{t_0}\, e^{\frac{q(T_1 - T_0)}{2T_0T_1}}$$

E similmente, rappresentando con ρ le velocità di reazione avremo:

$$\rho t_1 = \rho t_2\, e^{\frac{q(T_1 - T_0)}{2T_1T_0}}$$

In modo perfettamente analogo possono interpretarsi le altre reazioni in cui un nonelettrolita reagisce con un elettrolita.

Nel caso in cui nessuna delle due sostanze che reagiscono siano ionizzate, dovremo introdurre nel calcolo anche il calore di trasformazione della parte inattiva della seconda sostanza, in quella attiva.

A conclusioni analoghe giunse anche H. Euler [1] per quanto questo Autore abbia creduto poter precisare la natura dell'equilibrio esistente in soluzione tra il substrato attivo e quello inattivo. Secondo Euler infatti esso sarebbe un equilibrio di dissociazione elettrolitica, giacchè egli ritiene che ogni composto chimico debba essere considerato come un elettrolita. L'influenza esercitata sulla velocità d'idrolisi del substrato, dai sali neutri aggiunti, sarebbe dovuta ad un aumento del numero degli ioni reagenti.

Parte sperimentale.

Per consiglio del Prof. Svante Arrhenius, ho intrapreso alcune ricerche intese a studiare sistematicamente l'influenza esercitata dai sali neutri sulla velocità della scissione idrolitica dell'etere acetico, dovuta all'azione catalitica degli ioni idrogeno.

Oltre ai lavori sull'argomento che ho già avuto occasione di citare, ricorderò quello di H. Lundén [2] riguardante la velocità di

[1] Oefversigt af K. Svenska Vetenskaps Akads Förh. Nr. 4 1899. Zeit. physik. Chemie XXXII, 348.

[2] Arkiv. for Kemi, Mineralogi och Geologi utgifvet af K. Svenska Vet. Akad. Bd. I 264.

idrolisi dell'acetato di etile operata dall'acido nitrico in presenza di nitrati alcalini. l'altro dello stesso Autore (1) in cui viene studiata la relazione esistente tra l'influenza acceleratrice dei sali neutri sui processi catalitici e la concentrazione dell'acido impiegato; finalmente ricorderò quello di Kay (2) che riguarda assai da vicino l'argomento che e' interessa, in cui viene studiato l'equilibrio tra l'acido solforico e solfati metallici in soluzione acquosa.

Il metodo da me seguito in queste ricerche è essenzialmente quello stesso usato dagli Autori sin qui citati: esso, in ultima analisi. non è molto diverso da quello consigliato da W. Ostwald. Allo scopo di evitare l'errore derivante dalla evaporazione dell'etere acetico, che avrebbe luogo tutte le volte in cui devono venir aperti i recipienti per eseguire la titolazione. ho adottato il dispositivo dovuto a S. Price (3).

I recipienti in cui avveniva la catalisi, consistevano in bevute di vetro di Jena accuratamente lavate in corrente di vapore, come viene consigliato da R. Abegg. In causa della piccola concentrazione dell'acido impiegato. la reazione avveniva assai lentamente, nel corso di alcuni giorni, la temperatura del termometro era mantenuta costante a 20 centigradi.

Ho eseguito la prima misura impiegando come catalizzatore l'acido cloridrico, alla normalità di 0,03: il substrato era costituito dall'acetato di etile, alla normalità di 0.0817.

Ho eseguito la prima misura in assenza di sostanze estranee, ottenendo i seguenti risultati:

(1) Meddelanden fran K. Vetensk. Akad. Nobelinstitut Bd. 2 N. 3.
(2) Proc. of the R. Soc. of Edinburgh 22, p. 502 (1898-99).
(3) Oefvers. af K. Vet. Akad. Förh. (1899) N. 9, p. 932.

$HCl = 0,03$ n. $CH_3COOC_2H_5 = 0,0817$ n.

Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 18,62	—
1121'	» 22,09	5.12
1471'	» 23,10	5,13
2580'	» 25,93	5,07
4001'	» 2[illegible],1[illegible]	5.08
∞	» 46,70	
	Valore medio	5.10

Come risulta immediatamente, nella prima colonna di questa tabella si trovano i tempi espressi in minuti primi. corrispondentemente, nella seconda il numero dei centimetri cubici di barite impiegati per la determinazione dell'acidità complessiva delle soluzioni. Tale acidità era dovuta all'acido catalizzatore messo fin dal principio ed all'acido acetico liberatosi in seguito alla idrolisi dell'etere. La normalità della barite era 0,0239. Nell'ultima colonna figura la costante. La reazione ora studiata appartiene al novero delle reazioni monomolecolari, la formula che dà la costante è, come è noto,

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{A - X_1}{A - X_2}$$

Nei miei calcoli per semplicità invece del logaritmo neperiano che appare nella formula. ho usato quello volgare, ho così ottenuto valori per le costanti, diversi. ma sproporzionale a quelli che sarebbero risultati impiegando i logaritmi neperiani. Dopo di aver determinato la costante d'idrolisi dell'etere nelle condizioni ora descritte, ho eseguito la stessa determinazione in presenza dei cloruri di alcuni metalli alcalini ed alcalino-terrosi. A tale scopo ho operato in modo che in cento centimetri cubici di soluzione fossero sempre presenti quantità assolute di etere acetico e di acido cloridrico, uguali a quelle impiegate nella esperienza ora descritta:

di più, in esse si trovavano presenti i detti cloruri, in normalità variabili, ma sempre riferite al volume totale della soluzione.

In tutte queste misure ho sempre impiegato le concentrazioni espresse in grammo-equivalenti per litro, ugaali ad 1 ; 0,6 e 0.3. Il primo sale col quale ho esperimentato fu il cloruro di potassio.

KCl = 1 n.

Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 23,80	—
1377'	» 28,00	6,39
1661'	» 28.81	6,44
2825'	» 31.50	6,30
4428'	» 34,80	6,41
∞	» 46.70	—
	Valore medio	6,39

analogamente per le altre normalità del KCl, ho ottenuto:

HCl = 0,06			KCl = 0.06		
Tempo	X	$10^5 . K$	Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 23.20	—	0	cm.³ 22 80	—
1375'	» 27,22	5 92	1387'	» 26 60	5.42
1697'	» 28.08	5 97	1701'	» 27,40	5.48
2827'	» 30.76	5.90	2836'	» 29.90	5.40
4420'	» 34.00	6.03	4527'	» 33.22	5.49
∞	» 46.70	—	∞	» 46,70	—
	Valore medio	5.95		Valore medio	5.45

come risulta da questi dati, la presenza del sale neutro, pure dovendo, per la legge d'azione di massa, provocare indubbiamente la

retrocessione del grado di dissociazione dell'acido cloridrico, accelera la velocità con cui si effettua l'idrolisi. Più avanti calcolerò in modo approssimativo, la reale concentrazione dell'ione idrogeno che funge da catalizzatore, per potere valutare più esattamente lo esaltamento del suo potere idrolizzante dovuto alla presenza dei sali neutri impiegati.

Dopo il cloruro di potassio, ho studiato l'azione del cloruro sodico:

NaCl = 1 n.

Tempo	X	10^5 K
0	cm.³ 24.10	—
1409'	» 28,30	6,34
1701'	» 29,10	6,39
2805'	» 31.72	6.37
4540'	» 35,08	6.37
∞	» 46,70	—
	Valore medio	6,37

NaCl = 0,6 n.

Tempo	X	10^5 . K
0	cm.³ 28.40	—
1399'	» 27,40	5,92
1749'	» 28,40	5.99
2785'	» 30,78	5,94
4540'	» 34,11	5.89
∞	» 46.70	—
	Valore medio	5,94

NaCl = 0,3 n.

Tempo	X	10^5 . K
0	cm.³ 22,92	—
1379'	» 26,71	5.43
1740'	» 27.55	5,41
2811'	» 30.00	5.46
4553'	» 33,22	5,49
∞	» 46,70	—
	Valore medio	5,45

procedendo nelle mie ricerche, m'è sembrato opportuno di studiare anche l'influenza del cloruro di litio:

LiCl = 1 n. | LCl = 0,6 n.

Tempo	X	$10^5 . K$	Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 19.40		0	cm.³ 19,01	—
1141'	» 23,58	6,29	1117'	» 22,91	5,90
1486'	» 24,75	6,37	1484'	» 24,07	5,89
2608'	» 28,04	6,35	2547'	» 27,13	5,92
4020'	» 31,50	6,33	3996'	» 30,56	5,83
∞	» 46,70	—	∞	» 46,70	—
	Valore medio	6,34		Valore medio	5,90

Le formule dei sali neutri le quali compaiono in testa alle presenti tabelle, essendo rinchiuse tra parentesi quadre, stanno a rappresentare, insieme coi numeri che le seguono le normalità di detti sali nelle soluzioni.

LiCl = 0,3 n.

Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm ³ 18,76	—
1144'	» 22 50	5.47
1482'	» 23,53	5,48
2587'	» 26,52	5,46
4022'	» 29 82	5 44
∞	» 46,70	—
	Valore medio	5.46

Era evidentemente opportuno di sperimentare in queste stesse condizioni, l'influenza esercitata sulla velocità d'idrolisi, dai sali neutri dei metalli bivalenti. I sali che a priori dovevano meglio prestarsi per tale ricerca erano i cloruri degli alcalino-terrosi e di magnesio.

Nelle sottostanti tabelle, espongo i risultati ottenuti:

$\frac{1}{2}$ $BaCl_2$ = 1 n.

Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 24,50	—
1241′	» 28,20	6,30
1732′	» 29,11	6,33
2831′	» 31,88	6,24
3980′	» 35,26	6,35
∞	» 46,70	—
	Valore medio	6,31

$\frac{1}{2}$ $BaCl_2$ = 0,6 n.

Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 23,30	—
1424′	» 27,38	5,84
1661′	» 28,00	5,88
2877′	» 30,89	5,92
4660′	» 34,25	5,87
∞	» 46,70	—
	Valore medio	5,88

$\frac{1}{2}$ $BaCl_2$ = 0,3 n.

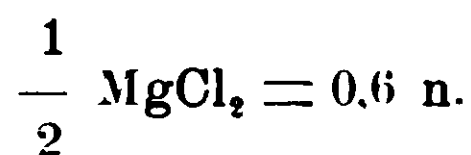
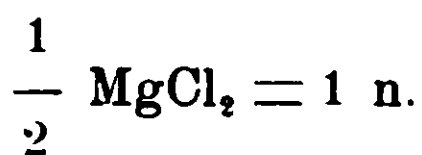
Tempo	X	$19^5 . K$
0	cm.³ 23,00	—
1329′	» 26,65	5,47
1661′	» 27,41	5,39
2747′	» 29,90	5,44
4596′	» 33,26	5,43
∞	» 46,70	—
	Valore medio	5,43

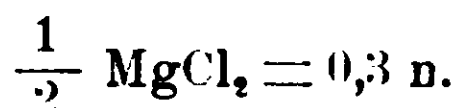
$\frac{1}{2}$ $SrCl_2$ = 1 n.

Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 19,59	—
1145′	» 27,71	6,26
1475′	» 24,83	6,32
2599′	» 28,08	6,28
4016′	» 31,62	6,34
∞	» 46,70	—
	Valore medio	6,30

$\frac{1}{2}$ $SrCl_2 = 0,6$ n. — $\frac{1}{2}$ $SrCl_2 = 0,3$ n.

Tempo	X	$10^5 . K$	Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 19,17	—	0	cm.³ 18,88	—
1810'	» 23,03	5,86	1124'	» 22,58	5,38
1457'	» 24,10	5,88	1481'	» 23,59	5,46
2573'	» 27,28	5,89	2596'	» 26,60	5,43
3955'	» 30,61	5,89	4025'	» 29,37	5,42
∞	» 46,70	—	∞	» 46,70	—
	Valore medio	5,88		Valore medio	5,42

$\frac{1}{2}$ $MgCl_2 = 1$ n. — $\frac{1}{2}$ $MgCl_2 = 0,6$ n.

Tempo	X	$10^5 . K$	Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm. 19,80	—	0	cm. 19,39	—
1156'	» 23,98	6,35	1124'	» 23,27	5,83
1477'	» 25,07	6,42	1484'	» 24,36	5,88
2596'	» 28,40	6,44	2593'	» 27,50	5,89
4021'	» 31,87	6,43	4019'	» 30,85	5,90
∞	» 46,70	—	∞	» 46,70	—
	Valore medio	6,41		Valore medio	5,88

$\frac{1}{2}$ $MgCl_2 = 0,3$ n.

Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 19.00	—
1102'	» 22.67	5,47
1469'	» 23.71	5,52
2588'	» 26,70	5 47
4014'	» 30,04	5.50
	» 46,70	—
	Valore medio	5,49

Dai risultati che compaiono nelle soprascritte tabelle, risulta evidente che i cloruri impiegati, esaltano tutto il potere catalitico degli ioni idrogeno e ciò in misura poco diversa gli uni dagli altri. Le differenze che si possono osservare oscillano tutte attorno ai limiti degli errori sperimentali. Non è lecito però trarre. immediatamente. da questi risultati una conseguenza, poichè mentre noi sappiamo con sicurezza che le concentrazioni degli ioni idrogeno, devono diminuire per l'aggiunta dei cloruri neutri. i valori di queste diminuzioni saranno diversi a seconda della natura chimica del sale impiegato e della sua concentrazione. Per avere adunque dati fra loro comparabili è necessario calcolare nei vari casi l'entità de la retrocessione della dissociazione subìta dall'acido cloridrico. Disgraziatamente, come è ben noto, l'unica legge che potrebbe applicarsi per eseguire questi calcoli, quella di Guldberg e Waage, non è valida neppure in modo approssimativo per gli acidi forti e per i sali molto dissociati. Per risolvere in qualche modo la questione. ho seguito il metodo usato in analoga circostanza da Sydney Kay [1].

Ho dapprima calcolati, dalle conducibilità elettrolitica, i gradi di dissociazione dell'acido cloridrico e de' cloru o neutro, per un certo numero di concentrazioni, ed ho tracciata una prima curva. Con questi dati ho calcolato le corrispondenti concent azioni ioniche,

[1] Proceedings of Royal Soc. Edimburg XXII pag. 484, 1897 - Equilibrium Tetween Sulphuric acid and Sulphates in aqueous Solution.

disegnando una seconda curva. Come prima approssimazione, ho calcolato il grado di dissociazione dell'acido e del cloruro neutro, come se ciascuna di queste sostanze avesse successivamente la concentrazione uguale alla somma della normalità dell'una e dell'altra. Valendomi ora della seconda curva, ho calcolato le concentrazioni ioniche dovute alla dissociazione dell'acido e del sale neutro. La somma di questi, era la concentrazione ionica totale, dalla quale, con seconda approssimazione, potevo calcolare i gradi di dissociazione dell'acido e del sale [1]. Nel caso in cui i risultati ottenuti in questa seconda operazione siano molto diversi da quelli avuti con le prime, ho ripetuto il procedimento.

Conosciute così, almeno con sufficiente approssimazione, le reali concentrazioni dell'ione idrogeno nelle soluzioni contenenti insieme l'acido ed il sale neutro, riesce assai facile ottenere i valori dei reali incrementi dalle costanti d'idrolisi dovuti alla presenza di un sale neutro. Chiamando rispettivamente con K_1 e con α_1 la costante d'idrolisi ed il grado di dissociazione dell'acido in assenza del sale e con K_2 e α_2 la costante ed il grado di dissociazione in presenza del sale stesso, potremo esprimere l'aumento percentuale subito dalla costante con la formula seguente, dovuta a S. Arrhenius [2].

$$\Delta = \frac{K_2 - K_1 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}{K_1 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}$$

I valori delle conduttività elettrolitiche equivalenti delle soluzioni acide e delle saline, ed i gradi di dissociazioni di cui la conoscenza è necessaria per i calcoli ora descritti, vennero da me ricavati dal « Leitvemogen der Elektrolyte » Kohlrausch-Holborn.

Nel procedimento seguito viene tacitamente fatta l'ipotesi che la costante di reazione si mantenga proporzionale alle concentrazioni dell'ione idrogeno, entro il limite, delle variazioni del grado di dissociazione dell'acido, causate dall'aggiunta del sale neutro.

(1) Arrhenius Zeit. physik. Chemie 1890. Vol. 1.
(2) Zeit. physik. Chemie IV 236-1889.

In assenza del sale neutro 10^5 K = 5,10
HCl = 0,03 n.; CH_3COOCH_3 = 0,0817 n.; t = 20°

Normalità del sale neutro		$10^5 . K$	$\Delta = 100 \frac{K_2 - K_1 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}{K_1 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}$	$\frac{\Delta}{[n]}$	α_3	$\frac{\Delta}{\alpha_3 [n]}$
KCl	1 n.	6,39	50,3	50.3	0.756	66.4
»	0,6 »	5.95	31.3	52,1	0.785	66,5
»	0,3 »	5,45	16,0	53,3	0.808	66.6
NaCl	1 »	6,37	47,1	47.1	0.674	69,9
»	0,6 »	5 94	30,2	50.3	0,716	70.1
»	0,3 »	5,45	15.5	51.7	0.767	68,1
LiCl	1 »	6,36	45,2	45,2	0.630	71,7
»	0,6 »	5.90	28,9	48,1	0.672	71.5
»	0.3 »	5,46	15,7	52.3	0,739	70,8
$\frac{1}{2}$ $BaCl_2$	1 »	6.31	42,1	42,1	0.562	74.9
»	0,6 »	5.88	28,1	46,8	0,617	75,9
»	0,3 »	5,43	14,6	48,7	0,672	72,2
$\frac{1}{2}$ $SrCl_2$	1 »	6,30	41.9	41,9	0,561	74.5
»	0.6 »	5.86	27.1	45,2	0.616	73.3
»	0,3 »	5,42	14.3	47.7	0,572	71.4
$\frac{1}{2}$ $MgCl_2$	1 »	6,42	43,3	43,3	0.553	74.5
»	0,6 »	5 88	27,5	45.8	0.595	72.9
»	0.3 »	5.50	15.8	52.7	0,652	80.8 ?

Bastano poche parole per spiegare questa tabella. Nella quarta colonna figura il rapporto fra l'innalzamento percentuale della costante e la normalità equivalente [n] del sale neutro, prendendo come unitaria la concentrazione di una soluzione equivalente. nella quinta si trovano i gradi di dissociazione α_3 del sale neutro. alle varie concentrazioni. tenuto conto della presenza del-

l'acido cloridrico, nell'ultima si trovano i rapporti fra Δ e la concentrazione ionica, derivante dalla dissociazione del sale neutro. La concentrazione ionica di un sale viene definita come il prodotto tra la sua normalità equivalente per il grado di dissociazione elettrolitica corrispondente. I numeri della quarta colonna ci danno adunque gli aumenti percentuali subiti dalla costante di reazione. riferiti ad una quantità uno equivalente di sostanza neutra, quelli dell'ultima ci danno l'aumento percentuale della costante riferita ad una concentrazione *ionica* uno equivalente.

Appare subito evidente che l'aumento percentuale della costante cresce al crescere della concentrazione, e precisamente, in modo più rapido di quanto vorrebbe la legge della proporzionalità; ciò conferma l'ipotesi più sopra ricordata, secondo la quale l'influenza acceleratrice dei sali neutri sui processi catalitici, sarebbe essenzialmente una funzione ionica. Infatti alle varie concentrazioni sperimentate, i valori dell'aumento della costante. divisi per la concentrazione ionica. tendono sensibilmente a mantenersi invariati, e quindi si dimostrano indipendenti dal valore della diluizione. Gli errori sperimentali inevitabili esercitano sugli aumenti percentuali delle costanti, uua notevole influenza e ne possono far oscillare i valori entro limiti abbastanza lati. in conseguenza di ciò essendo le differenze che si notano nell'influenza esercitata dai vari sali, troppo piccole, non è possibile trarre da esse alcun partito. Noi potremmo dire che tutti i cloruri sperimentati esercitano nella velocità d'idrolisi dell'etere acetico delle influenze assai prossime ad essere uguali.

Nella serie dei cloruri studiati si osserva veramente che l'incremento subito dalla velocità di reazione è maggiore pei sali dei metalli bivalenti, di quanto non lo sia per quelli dei monovalenti; di più per questi ultimi, l'incremento è maggiore per quei sali che contengono il metallo alcalino a peso atomico minore. Queste differenze nei valori dell'incremento, sono corrispondenti ai valori dei gradi di dissociazione α_3 dei sali considerati. Tali gradi di dissociazione vennero calcolati in base alle conduttività equivalenti delle rispettive soluzioni, senza tener conto del loro attrito interno, la cui influenza deve diventare assai sensibile specialmente alle concentrazioni più elevate.

Non è infatti verosimile che alle stesse normalità, esistano tra i gradi di dissociazione dei vari cloruri alcalini ed alcalino terrosi, differenze tanto sensibili quali si ricavano col calcolo.

Dopo aver studiato l'azione dei cloruri neutri, ho pensato di occuparmi di quella dei bromuri.

Naturalmente in questo caso, l'acido impiegato era H Br. La normalità di questo e quella dell'etere acetico, erano perfettamente identiche a quelle usate precedentemente.

La prima delle due tabelle venne fatta in assenza di bromuri:

HBr = 0,03 n.			KBr = 1 n.		
Tempo	X	$10^5 . K$	Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 18.13		0	cm.³ 18,72	—
1786'	» 23.40	4.96	1779'	» 24.64	5.80
2908'	» 26.13	4,91	2886'	» 27,05	5,79
4364'	» 29.31	4,94	4312'	» 30'90	5.81
6085'	» 32,42	4,95	6070'	» 34.25	5,79
∞	» 46,70	—	∞	» 46,70	—
	Valore medio	4,94		Valore medio	5.80

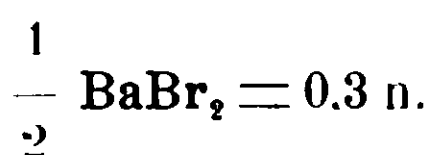
KBr = 0.6 n.			KBr = 0,3 n.		
Tempo	X	$10^5 . K$	Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 18.51	—	0	cm.³ 18 23	—
1759'	» 24,16	5 53	1793'	» 23 75	5.22
2878'	» 27.14	5 52	2903'	» 26,68	5.26
4280'	» 30.37	5.54	4363'	» 29.80	5.19
6082'	» 33.62	5,48	6063'	» 33.03	5.25
∞	» 46.70	—	∞	» 46.70	—
	Valore medio	5.52		Valore medio	5.23

NaBr = 1 n. | NaBr = 0.3 n.

Tempo	X	$10^5 . K$	Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 18,95	—	0	cm.³ 18.40	—
1791'	» 24.98	5.94	1840'	» 23.95	5.25
2908'	» 28,03	5,92	2908'	» 26.80	5.26
4359'	31.40	5.92	4366'	» 29,99	5.24
6074'	34.75	5,97	6152'	» 33,26	5.26
∞	» 46,70	—	∞	» 46,70	—
	Valore medio	5,94		Valore medio	5,25

$\frac{1}{2}$ $BaBr_2$ = 1 n. | $\frac{1}{2}$ $BaBr_2$ = 0.6 n.

Tempo	X	$10^5 . K$	Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 18.79		0	cm ³ 18,43	—
1795'	» 21,81	5,83	1795'	» 24.20	5,52
2895'	» 27.91	5,93	2898'	» 27.18	5,54
4342'	» 31,26	5,92	4348'	» 30,48	5,51
6060'	» 34,50	5,93	6065'	» 33,70	5,54
∞	» 46,70	—	∞	» 46,70	—
	Valore medio	5,91		Valore medio	5,53

$\frac{1}{2}$ $BaBr_2 = 0.3$ n.

Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm³ 18.23	—
1793'	» 23.65	5,22
2912'	» 26,68	5,24
4363'	» 29.80	5,19
6104'	» 33.03	5,22
∞	» 46.70	—
	Valore medio	5,22

Analogamente a quanto ho fatto per i cloruri, ho calcolato il valore dell'aumento percentuale delle costanti di reazione anche nel caso dei bromuri, ottenendo i risultati seguenti:

In assenza di sali neutri 10^5 K = 4,94
t = 20°

Normalità del sale neutro	$10^5 . K$	Δ	$\frac{\Delta}{[n]}$	$\frac{\Delta}{\alpha_3 n}$
KBr 1 n. . .	5,80	40,8	40.8	54,0
» 0.6 » . .	5;52	25.5	42,5	54,0
» 0.3 » . .	5.23	14,9	49,6	61.0
NaBr 1 » . .	5.94	41,5	41,5	61,5
» 3 » . .	5.25	13,1	43.6	65,0
$\frac{1}{2}$ BaBr 1 » . .	5,91	37,5	39.5	66.6
» 0,6 » . .	5,53	24,0	40,0	64,9
» 0,3 » . .	5.22	13,7	46.0	68,0

Le stesse conclusioni tratte precedentemente, nel caso dei cloruri, possono ricavarsi ora per i bromuri. È però evidentissimo che in questo caso l'influenza spiegata dal sale neutro è, in modo rilevante, inferiore a quella trovata per i cloruri.

Nelle ricerche compiute da Svante Arrhenius [1] sull'influenza dei sali neutri sul processo di saponificazione alcalina degli eteri, è risultato che la presenza nelle soluzioni dei più comuni sali degli acidi forti monobasici fa diminuire i valori delle costanti. Nella serie dei sali sperimentati l'ioduro di potassio esercita tale influenza in un grado di gran lunga più elevato di tutti gli altri.

Ciò però si verifica quando nel calcolo non si tenga conto della retrocessione della dissociazione della base saponificante, dovuta alla presenza del sale neutro avente con essa un ione comune. Se invece, analogamente a quanto ho fatto prima, si fa la detta correzione e si calcola la velocità specifica di saponificazione, riferita alla reale concentrazione degli ioni ossidrilici, allora si trova che la differenza è positiva. L'unica eccezione è data dall'ioduro potassico pel quale tale differenza è negativa. Presentava adunque un particolare interesse teorico lo studiare l'influenza esercitata dagli ioduri metallici, sul processo d'idrolisi acida per acido iodidrico.

Disgraziatamente nelle mie ricerche, stante le condizioni di temperatura e di concentrazione alle quali ho operato, le misure avevano una lunga durata, e le soluzioni andavano colorandosi intensamente per la progressiva scomposizione dell'acido iodidrico.

Nella tabella seguente riassumo il risultato ottenuto operando nelle identiche condizioni a quelle seguite fin qui.

(1) loc. cit.

HI = 0,3 n.			KI = 1 n.		
Tempo	X	$10^5 . K$	Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 14,36	—	0	cm.³ 15,15	—
1435'	» 17,90	4,93	1431'	» 18,50	5,40
2789'	» 20,55	5,04	2859'	21,15	5,24
4325'	» 22,80	4,94	4236'	» 23,20	5,10
∞	» 35,70	—	∞	» 35,70	—
	Valore medio	4,97		Valore medio	5,42

Mentre il valore delle costanti nella prima di queste esperienze oscilla entro i limiti degli errori sperimentali: invece quelli avuti nella seconda, decrescono rapidamente. Nella bevuta in cui avveniva la reazione si rendeva manifesta una notevole decomposizione dell'acido iodidrico, come dissi prima, tale decomposizione avveniva in tutti i casi, in modo più spinto però nelle soluzioni contenenti maggiori quantità di ioduro potassico.

Allo scopo di proteggere le soluzioni dall'azione della luce, avevo coperto esternamente le bevute con stagniola.

KI = 0,6 n.			KI = 0,3 n.		
Tempo	X	$10^5 . K$	Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm³ 15,15	—	0	cm³ 14,85	—
1433'	» 18,28	5,02	1431'	» 18,10	5,14
2857'	» 21,00	5,09	2833'	» 20,90	5,25
4131'	» 23,20	5,20	4256'	23,00	5,09
∞	» 35,70	—	∞	» 35,70	—
	Valore medio	5,11		Valore medio	5,16

In queste ultime tabelle il titolo finale 35.70 è diverso da quello avuto prima, poichè le concentrazioni della barite usata per la titolazione era pure diversa. In causa delle notevoli differenze che esistono tra i valori di una medesima costante, non è più il caso di stabilire i calcoli, assai laboriosi, necessari per introdurre nel computo la diminuzione del grado di dissociazione dell'acido iodidrico causata dall'aggiunta dell'ioduro potassico.

Mi basta far rilevare che da queste misure risulta in modo indubitato, che la massima influenza sul processo di idrolisi dell'etere acetico è spiegata dai cloruri, che essa è più piccola per i bromuri ed è ancora minore per gli ioduri. In tutte queste misure l'entità delle variazioni sembrava mantenersi indipendente dalla natura del catione del sale neutro aggiunto.

Sempre allo scopo di bene chiarire l'influenza dell'ioduro potassico, ho eseguito un'altra serie di queste determinazioni, in condizioni assai diverse di temperatura e di concentrazione. Il processo d'idrolisi procedeva assai più rapidamente rendendo più sicure e precise le misure.

La temperatura dell'esperienza era questa volta 30° Celsius, la normalità dell'acido iodidrico era 0,06, e quella dell'etere 0.452, il titolo della barite usata era 0.1055 n.

H I = 0 06 n. K I = 1 n.

t = 30°

Tempo	X	$10^4 . K$	Tempo	X	$10^4 . K$
0	cm.^{3} 8.35	—	0	cm.^{3} 7,70	—
928'	» 25,10	2,52	984'	» 27,35	2,89
1185'	» 28.40	2,52	1236'	» 30 50	2,86
1357'	» 30 25	2,51	1408'	» 32.35	2 84
2366'	» 37,70	2,39	2416'	» 39.25	2.65
2739'	» 39,60	2.37	2790'	» 40,80	2 58
3847'	» 42,90	2 20	3880'	» 43,35	2 29
∞	» 48,63	—	∞	» 48.73	—
	Valore calcolato per estrapolazione. .	2,52		Valore calcolato per estrapolazione. .	2 96

KI = 0.75 n. KI = 0.30 n.

Tempo	X	$10^4 . K$	Tempo	X	$10^4 . K$
0	cm.³ 8,10	—	0	cm.³ 8.30	—
989'	» 27,25	2,81	995'	» 26,70	2,66
1233'	» 30,20	2,78	1234'	» 29.55	2,64
1406'	» 32.00	2.75	1408'	» 31,40	2,62
2417'	» 38.95	2,57	2421'	» 38,45	2.47
2789'	» 40.60	2,52	2792'	» 40 20	2,44
3881'	» 43,20	2,25	3895'	» 43,00	2,20
∞	» 48,63	—	∞	» 48.63	—
	Valore calcolato per estrapolazione. .	2,82		Valore calcolato per estrapolazione. .	2,67

I valori calcolati per estrapolazione sono quelli ottenuti per il tempo zero col mezzo di una curva riferita a due assi ottagonali sopra l'uno dei quali vengono portati i valori della costante e sull'altro quelli dei tempi.

Ripetendo in questi casi i calcoli fatti per i cloruri ed i bromuri si ottengono i risultati seguenti:

In assenza di sali neutri 10^4 K = 2.52

t = 30°

Normalità di KI	$10^4 . K$	Δ	$\frac{\Delta}{[n]}$	$\frac{\Delta}{\alpha[n]}$
1	2.90	33.00	33.0	43.7
0 75	2 82	26 00	34,6	46,8
0.30	2 67	63.60	45.0	53.9

In questi calcoli ho fatto l'ipotesi che alle stesse concentrazioni HI e KI siano ugualmente dissociati di HCl e KCl. La ragione

per cui ho fatto questa ipotesi sta nell'impossibilità in cui mi sono trovato d'avere i dati necessari, riguardanti i gradi di dissociazione dell'acido iodidrico a 30°.

Mi preme intanto far notare che i valori dell'ultima colonna hanno, cosa già visibile nella tabella riassuntiva dei bromuri, una notevole tendenza a crescere cou la diluizione.

L'ultima serie di sali dei quali ho studiato l'influenza nel processo d'idrolisi è stata quella dei nitrati.

Ecco i risultati ottenuti, operando nelle stesse condizioni seguite al principio di questo lavoro.

$HNO_3 = 0,03$ n. $KNO_3 = 1$ n.

t = 20°

Tempo	X	$10^5 . K$	Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 18,30	—	0	cm.³ 18.70	—
2810'	» 26,10	4.96	2818'	» 26.90	5.34
4286'	» 29,29	4,96	4627'	» 30.10	5.33
5382'	» 31.18	4.88	5380'	» 32.20	5,31
6799'	» 33.48	4,89	6797'	» 34,45	5,30
∞	» 46,70	—	∞	» 46,70	—
	Valore medio	4,93		Valore medio	5,33

$HNO_3 = 0,6$ n. $KNO_3 = 0,3$ n.

Tempo	X	$10^5 . K$	Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 18.48	--	0	cm ³ 18,40	—
2806'	» 26,48	5,06	2815'	» 26.32	5,05
4270'	» 29,81	5.17	2286'	» 29.51	5,05
5383'	» 31,74	5,12	3382'	» 31,50	5,02
6799'	» 33.93	5.08	6799'	» 33,70	5.97
∞	» 46,70	—	∞	» 46.70	—
	Valore medio	5.11		Valore medio	5,02

$NaNO_3 = 1$ n.

Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 18,68	—
2815'	» 26,90	5,37
4268'	» 30,20	5,38
5378'	» 32,29	5,37
6814'	» 34,60	5,36
∞	» 46,70	—
	Valore medio	5,37

$NaNO_3 = 0,6$ n.

Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.³ 18,43	—
2869'	» 26,60	5,14
4294'	» 29,80	5,20
5390'	» 31,81	5,17
6861'	» 34,15	5,14
∞	» 46,70	—
	Valore medio	5,15

$NaNO_3 = 0,3$ n.

Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm. 18,40	—
2801'	» 26,30	5,07
4265'	» 29,50	5,06
5397'	» 31,58	5,06
6799'	» 33,83	5,07
∞	» 46,70	
	Valore medio	5,06

$\frac{1}{2} Sr(NO_3)_2 = 0,1$ n.

Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm. 18,80	—
2817'	» 27,00	5,37
4316'	» 30,10	5,40
5397'	» 32,40	5,38
6845'	» 34,80	5,41
∞	» 46,70	—
	Valore medio	5,39

$\frac{1}{2}$ $Sr(NO_3)_2 = 0.6$ n. | $\frac{1}{2}$ $SrCl_2 = 0.3$ n.

Tempo	X	$10^5 . K$	Tempo	X	$10^5 . K$
0	cm.^{3} 18,53	—	0	cm.^{3} 18,30	—
2793'	» 26 60	5,25	2814'	26,30	5,10
4262'	» 29,90	5,27	4284'	29,60	5,13
5377'	» 32,00	5,25	3400'	» 31,60	5,08
6794'	34,80	5,28	6815'	33,80	5,13
∞	46 70	—	∞	64,70	—
	Valore medio	5,26		Valore medio	5,11

Introducendo ora nei nostri computi la solita correzione dovuta alla retrocessione del grado di dissociazione dell'acido nitrico per l'aggiunta dei nitrati ho ottenuto i seguenti risultati:

In assenza di sali neutri $10^5 . K = 4.93$
$t = 20°$

Normalità del sale neutro		$10^5 . K$	Δ	$\frac{\Delta}{[n]}$	$\frac{\Delta}{\alpha[n]}$
KNO_3	1 n	5 33	23 70	23,7	36 8
»	0.6 »	5.11	15 60	26 0	36 0
»	0 3 »	5 02	10,10	33 7	44 8
$NaNO_3$	1 »	5 37	24 60	24 6	38 2
»	0,6 »	5 16	16,70	27,8	40,0
»	0.3 »	5 06	11 00	36,6	44 6
$\frac{1}{2}$ $Sr(NO_2)_2$	1 »	5,39	22,80	22 0	50,1
»	0,6 »	5,26	17,40	29,0	55 0
»	0,3 »	5,11	11,10	27,0	62 0

Come si vede la tendenza degli aumenti percentuali delle costanti, riferiti a concentrazioni ioniche uno equivalenti a crescere

con la diluizione dei sali neutri, diventa, nel caso dei nitrati anche più manifesta.

Conclusione.

Le conclusioni che possono trarsi dalle ricerche da me istituite sono in accordo con quanto venne supposto o trovato in modo frammentario, circa l'influenza dei sali neutri sulla velocità d'idrolisi dell'etere acetico, dagli autori precedentemente citati.

La presenza dei sali neutri aventi col catalizzatore l'anione in comune, pure provocando in modo certo, la diminuzione del grado di dissociazione dell'acido, aumenta la velocità di reazione.

Tale incremento cresce con la concentrazione ionica in modo approssimativamente proporzionale; nei casi in cui l'azione del sale neutro è meno sensibile, tale incremento accenna a crescere più rapidamente, però siccome gli errori sperimentali si ripercuotono totalmente sui valori dell'incremento, così questo fatto, pure sembrando assai probabile per il concordare di tutte le esperienze compiute, non può ritenersi sicuramente provato. Ciò potrebbe del resto anche dipendere dal valore non sicuramente noto di α_3.

L'influenza dei sali neutri sulla velocità di reazione dipende in grado molto elevato dalla natura dei loro anioni, mentre l'azione dei cationi o non esiste, o si confonde per la sua esiguità, con gli errori sperimentali.

Nelle quattro serie di sali sperimentati, quelli che si mostrarono particolarmente attivi furono i cloruri, quindi in ordine decrescente vennero i bromuri, i nitrati e gli ioduri.

Questi fatti sono in opposizione alle vedute di coloro, che riferivano l'influenza dei sali neutri sul procedere dell'idrolisi ad una concentrazione reale della soluzione, dovuta alla formazione di solvati. Noi possiamo infatti osservare che nessun parallelismo esiste tra quest'azione e l'elettroaffinità degli ioni in cui i sali neutri si dissociano e quindi nella loro tendenza a formare complessi.

Mentre osserviamo che sali come il cloruro potassico, che non forma idrati solidi neppure a bassa temperatura, hanno la massima influenza acceleratrice, altri che, come il bromuro di bario, il nitrato di stronzio, ecc., cristallizzano con varie molecole d'acqua esercitano la minore influenza.

Le notevoli differenze nell'intensità dell'azione acceleratrice esercitate da sali molto simili per costituzione e proprietà, conducono ad escludere una spiegazione puramente fisica.

Quella avanzata da S. Arrhenius sulla esistenza in soluzione di un equilibrio chimico tra la forma attiva e quella inattiva del substrato, equilibrio che variazioni di temperatura o di concentrazioni ioniche, potrebbero spostare, conserva invece tutta la sua probabilità.

Giunto al termine di questo lavoro sento il dovere di porgere vive grazie all'Illustre Prof. Svante Arrhenius per la liberale ospitalità accordatami nell'Istituto Nobel da lui diretto e per i preziosi suggerimenti frequentemente concessimi. Ringrazio pure il di lui assistente Dott. Harald Lundén per gli aiuti amichevolmente prestatimi.

Lavoro compiuto nell'Istituto Nobel – Experimentalfältet-Stockholm.

Notizia di una osservazione poco conforme alla esistenza degli atomi e delle molecole.

Nota di G. MAGNANINI.

(Giunta il 19 settembre 1910).

Poichè presentemente il problema della realtà degli atomi e delle molecole, viene fatto oggetto di discussione, mi pare non privo di opportunità dare notizia di una osservazione che feci pubblicamente in un discorso (¹); osservazione che vado da oltre 10 anni ripetendo nelle lezioni di Chimica Generale, e cioè: che non solamente le conseguenze della termodinamica (principio dell'equilibrio mobile), ma ciò che è più importante: i fenomeni chimici che si osservano ad elevate temperature, non si accordano facilmente col concetto fondamentale della costituzione atomica e molecolare della materia, così come esso concetto venne accolto nella teoria cinetica dei gas; nella teoria della continuità dello stato liquido e gassoso; e dalla maggioranza dei fisici.

Poichè: i fatti di vera e propria associazione chimica che si

(¹) Vedi annuario della Università di Modena, anno 1899-1900, pag. 48.

hanno nel caso di reazioni endotermiche, in modo particolare: la formazione dell'ozono dall'ossigeno, dell'acqua ossigenata dall'idrogeno, degli ossidi di azoto dai loro elementi, etc. a temperature molto elevate. non solo non sarebbero stati prevedibili, ma difficilmente trovano anche oggi conveniente spiegazione. se, prescindendo dalle conseguenze della termodinamica, essi vengono considerati puramente dal punto di vista della teoria sulla natura del calore, ed alla stregua del concetto che si ha intorno agli effetti prodotti dal variare della temperatura sopra i movimenti delle particelle atomiche e molecolari.

E. non essendo mio compito entrare in discussione sopra l'argomento, ma solamente darne notizia, e non volendo discutere come potrebbe essere del caso, intorno alla validità della applicazione di conseguenze che si deducono dalla termodinamica, quando tali conseguenze toccano la meccanica degli atomi e delle molecole mi limito a fare notare ancora una volta: come sia evidente la contraddizione fra i fenomeni che in fatto si osservano di associazione chimica a temperature molto elevate, e l'aumentarsi della energia delle particelle coll'elevarsi della temperatura.

Io sono convinto che per le accennate osservazioni sia insostenibile l'ipotesi della reale esistenza delle particelle, perchè credo difficile, se pure non impossibile: modificare senza evidente artificio l'ipotesi fondamentale sulla natura del calore, e tener conto delle teorie esistenti sopra gli stati fisici della materia, senza incorrere probabilmente in nuove e più evidenti difficoltà.

Credo invece cosa probabile che: nella semplicità della ipotesi atomica e molecolare risieda la ragione principale della universale accettazione di essa, e della sua fortuna; e che: condurre lo studio delle proprietà dei corpi a quello delle loro quantità più elementari, considerandole dal doppio punto di vista della loro conservazione e del loro moto, sia tale evidente vantaggio per bontà di metodo da dare esso da solo spiegazione di tale accettazione; credo anche: che le conseguenze della termodinamica, per la maggioranza dei casi, possano nei riguardi di essa ipotesi, dare anche ragione della sua fortuna.

Ma solamente accettazione ed anche fortuna; non realtà.

Modena, giugno 1910 — Laboratorio di Chimica Generale.

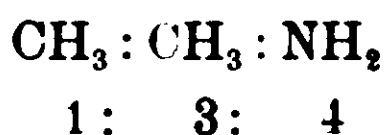
Relazioni tra la costituzione e la fototropa.i

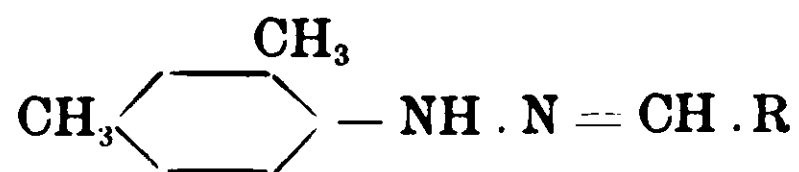
Nota di M. PADOA e F. GRAZIANI.

(Giunta il 28 luglio 1910).

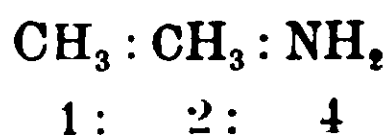
Nelle due Note precedenti [1] abbiamo esposto i risultati delle nostre esperienze, dirette ad ottenere, nella classe degli idrazoni, delle nuove sostanze fototrope. E tali esperienze, mentre ci conducevano effettivamente al riconoscimento della fototropia in parecchi corpi, mettevano in luce alcune relazioni fra la struttura delle idrazine impiegate e la possibilità di ottenere da esse degli idrazoni dotati della proprietà che c'interessa.

Per estendere e per confermare possibilmente le regole già da noi trovate, ci siamo proposti di prendere in esame le xililidrazine, che possono esistere in 6 diverse forme isomere. Oggetto di questa Nota è di rendere conto dei risultati ottenuti con due delle xililidrazine: di queste, una è quella che deriva dalla xilidina più comune, avente i due metili e il gruppo NH_2 così disposti:

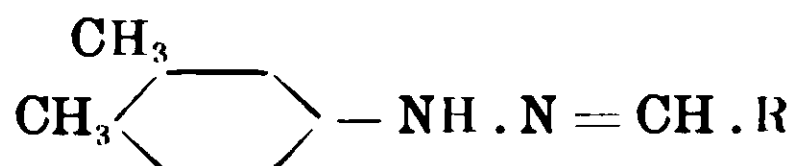
$$\begin{array}{ccccc} CH_3 & : & CH_3 & : & NH_2 \\ 1 & : & 3 & : & 4 \end{array}$$

Tale idrazina contiene dunque un metile in posizione *orto* rispetto all'NH_2 e per obbedire alla regola già trovata per configurazioni consimili (o-tolilidrazoni, α-naftilidrazoni) doveva dare idrazoni non fototropi. L'esperienza ha infatti dimostrato che gli idrazoni del tipo

$$CH_3 \cdot C_6H_3(CH_3) - NH \cdot N = CH \cdot R$$

non sono mai fototropi.

L'altra xililidrazina è quella proveniente dalla xilidina avente i gruppi sostituenti disposti nel seguente modo:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3 & : & CH_3 & : & NH_2 \\ 1 & : & 2 & : & 4 \end{array}$$

[1] Gazzetta Chimica italiana, 1911, I, 210, 215.

Per essa si dovevano prevedere dei derivati fototropi. per la analogia con la m-tolilidrazina e la β-naftilidrazina; l'esperienza ha confermato anche questa previsione, e quasi tutti gli idrazoni del tipo

$$(CH_3)_2\,C_6H_3 - NH . N = CH . R$$

sono fototropi.

Abbiamo poi completato la serie dei β-naftilidrazoni (noi prendiamo finora in considerazione 8 aldeidi) alcuni dei quali non avevamo ancora esaminato, e dei quali abbiamo accertato quasi sempre la fototropia.

PARTE SPERIMENTALE.

I. — 1. 3. 4 xililidrazoni.

La 1. 3. 4 xililidrazina fu ottenuta per la prima volta da Klauber [1], ma noi abbiamo trovato più conveniente seguire il metodo indicato da Plancher e Caravaggi [2] per la preparazione della 1.4.5 xililidrazina. Abbiamo cioè eseguita la diazotazione delia xilidina corrispondente, poi abbiamo ridotto il diazocomposto prima con solfito sodico, poi con zinco e acido acetico: l'aggiunta successiva di acido cloridrico concentrato fece precipitare il cloridrato delia base. Questo composto, conforme ai dati di Klauber, si scompone a 183°.

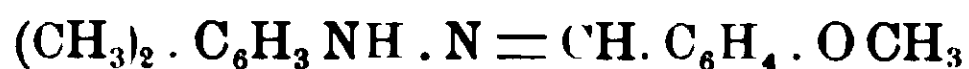
I. *1. 3. 4 xililidrazone della benzaldeide*

$$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_5$$

Si prepara sciogliendo in acqua calda il cloridrato dell'idrazina e scuotendo con benzaldeide. Cristallizza dall'alcool in scagliette giallognole, lucenti. E' alterabile all'aria. P. F. 86° *Non è fototropo*. Analisi:

Calcolato: N °/₀ 12,50; trovato: N. °/₀ 12.60.

2. *1. 3. 4 xililidrazone dell'anisaldeide*

$$(CH_3)_2 . C_6H_3 NH . N = CH . C_6H_4 . OCH_3$$

Si prepara come l'altro; dall'alcool si ha in aghi lunghi. sottilissimi, giallognoli; P. F. 97°. Si altera all'aria. *Non è fototropo*. Analisi:

(1) Monatshefte *11*, 283, *12*, 211.

(2) Rendiconti dell'Accademia dei Lincei. 1905, I, 158.

Calcolato: N $^0/_0$ 11.02; trovato: N $^0/_0$ 11.05.

3. *1. 3. 4 xililidrazone dell'aldeide cinnamica*

$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH. N. = CH - CH = CH. C_6H_5.$

Dal cloridrato di xililidrazina e aldeide cinnamica, in presenza di acetato sodico. Dall'alcool, in cristalli giallo citrini: P. F. 115°. *Non è fototropo.* Analisi:

Calcolato N $^0/_0$ 11,19; trovato: 11.19.

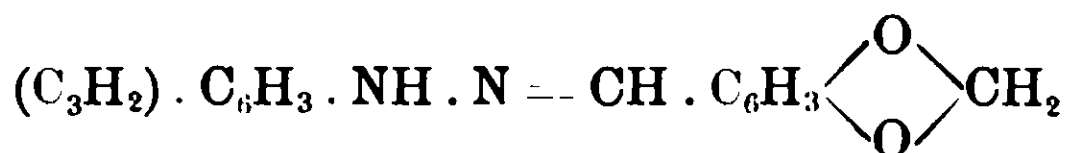
4. *1. 3. 4 xililidrazone del cuminolo*

$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH (CH_3)_2$

Si ottiene come i due primi. Dall'alcool un po' acquoso in aghetti bianchi. P. F. 76°. *Non è fototropo.* Analisi:

Calcolato: N $^0/_0$ 10,52; trovato; 10,53.

5. *1. 3. 4 xililidrazone del piperonale*

$(C_3H_2) . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CH_2$

Dal cloridrsto dell'idrazina sospeso in aequa e soluzione alcoolica di piperonale; dall'alcool in cristallini leggermente rosei. P. F. 90°. *Non è fototropo.* Analisi:

Calcolato N. $^0/_0$ 10.44; trovato; N $^0/_0$ 10,43.

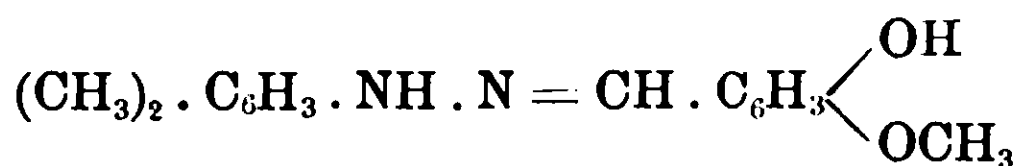
6. *1. 3. 4 xililidrazone dell'aldeide p-toluica.*

$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_4 CH_3.$

Si ottiene come i primi due: dall'alcool in cristalli minuti color giallo canarino. P. F. 99°. *Non è fototropo.* Analisi:

Calcolato: N $^0/_0$ 11,77; trovato: N $^0/_0$ 11,81.

7. *1. 3. 4 xililidrazone della vanillina.*

$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_3 \langle {}^{OH}_{OCH_3}$

Si prepara come quello del piperonale; dall'alcool in aghi lunghi sottilissimi, giallognoli. P. F. 99°. *Non è fototropo.* Analisi:

Calcolato: N $^0/_0$ 10,37: trovato: 10,53.

8. *1. 3. 4 xililidrazone dell'aldeide salicilica.*

$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_4 . OH.$

Si prepara come i primi due; cristallizza dall'alcool in minutissimi aghi gialli. P. F. 86°. *Non è fototropo.* Analisi:

Calcolato: N. % 11,67; trovato: N. % 11.75.

II. — 1. 2. 4 xililidrazoni.

La 1, 2, 4 xililidrazina, per quanto ne sappiamo, non fu preparata finora. Abbiamo ottenuto il cloridrato, partendo da 10 gr. della xilidina corrispondente, e operando come si è detto per l'altra idrazina. Il rendimento fu buono, talchè ottenemmo circa 10 gr. di cloridrato, cristallizzato (dall'acqua) in scagliette bianche, lucenti, leggere. Fonde con scomposizione a 197°. Analisi:

Calcolato C % 55,63 H % 7,59 N % 16,24.

Trovato C % 55.46 H % 8,06 N % 16,26.

Abbiamo anche ottenuta la base libera, che cristallizza dall'etere in aghi bianco-giallognoli. P. F. 57°.

9. *1. 2. 4 xililidrazone della benzaldeide*

$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_5$

Dal cloridrato della base in soluzione acquosa, con benzaldeide acetato sodico: dall'alcool si ha in polvere cristallina lievemente giallognola; P. F. 126°. *E' fototropo*: in 2 minuti al sole diventa rosa; si scolora a 120°. Al buio si scolora in 2 o 3 giorni. Analisi:

Calcolato N. % 12,50; trovato: N. % 12,58.

10. *1. 2. 4 xililidrazone dell'aldeide anisica*

$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_4 . OCH_3$

Si ottiene come l'altro; dall'alcool in aghi bianchi. P. F. 116°. *E' fototropo:* in due minuti, al sole, si colora in rosso-viola. Si scolora a 95-100°. Al buio retrocede in 2 o 3 giorni. Analisi:

Calcolato: N % 11,02: trovato: 11,10.

11. *1. 2. 4 xililidrazone dell'aldeide cinnamica*

$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . CH = CH . C_6H_5$

Si ottiene come i precedenti: aghetti gialli dall'alcool; P. F. 153°. *Non è fototropo.* Analisi:

Calcolato: N % 11,20; trovato: 11,30.

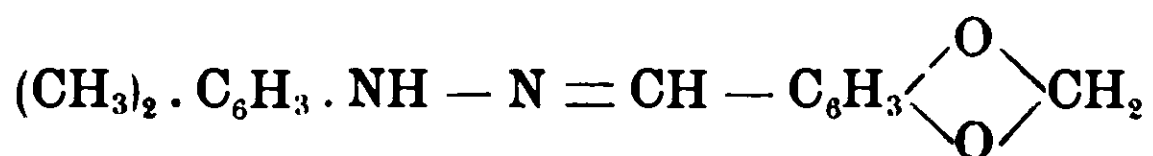
12. *1. 2. 4 xililidrazone del cuminolo*

$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2$

Dall'alcool in lunghi aghi sottilissimi, leggermente giallognoli; P. F. 143°. *E' fototropo:* in 3 o 4 minuti al sole assume leggera colorazione rosa, che retrocede al buio in circa 2 giorni. Si scolora per riscaldamento a 110°. Analisi:

Calcolato: N % 10,53; trovato: 10,66.

13. *1. 2. 4 xililidrazone del piperonale*

$$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH - N = CH - C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$$

Dall' alcool in polvere cristallina bianca; P. F. 118°. *E' fototropo:* in 2 o 3 minuti si colora in rosso al sole. Retrocede al buio con una rapidità notevolissima, tanto che dopo 10 minuti ritorna al colore primitivo: perciò non si può determinare la temperatura di scoloramento per riscaldamento. Analisi:

Calcolato: N % 10,45; trovato: 10,49.

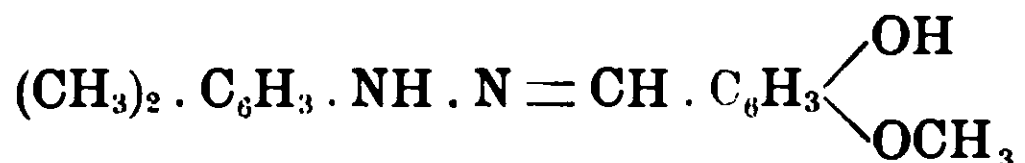
14. *1. 2. 4 xililidrazone dell'aldeide p. toluica*

$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH_3$

Dall'alcool in polvere cristallina gialla-canarino; P. F. 135°. Al sole in 3 o 4 minuti assume una colorazione con tendenza al rosa, ma così debole che non si può determinare la temperatura di scoloramento per riscaldamento; al buio retrocede in circa 2 giorni. Analisi:

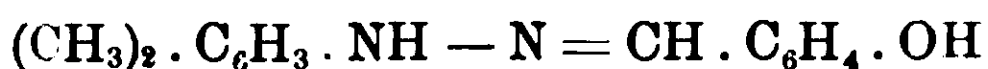
Calcolato: N % 11,77; trovato: 11,77.

15. *1. 2. 4 xililidrazone della vanillina*

$$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_3\langle{}^{OH}_{OCH_3}$$

Si cristallizza da miscele di alcool ed acqua. Polvere cristallina bianca; P. F. 118°. *Non è fototropo*. Analisi:

Calcolato: N % 10.37; trovato: 10,42.

16. *1. 2. 4 xililidrazone dell'aldeide salicilica*

$$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH - N = CH . C_6H_4 . OH$$

Dall'alcool in minutissimi aghi giallognoli; P. F. 157°. *Assai leggermente fototropo*, con tendenza ad una colorazione rosa. Al buio retrocede in circa due giorni. Analisi:

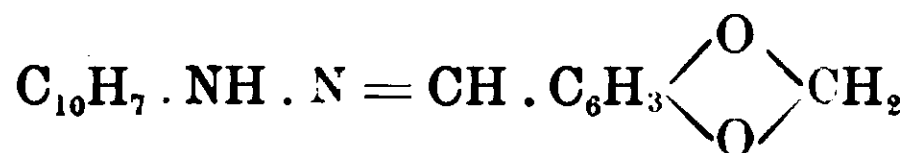
Calcolato: N % 11.67; trovato: 11,76.

Degli ultimi 8 xililidrazoni, 6 sono dunque fototropi.

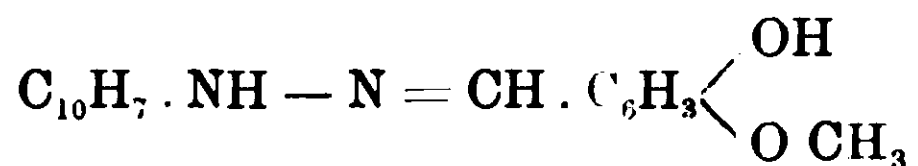
III. — β-naftilidrazoni.

Preparammo del cloridrato di β-naftilidrazina col metodo indicato da H. Meyer [1].

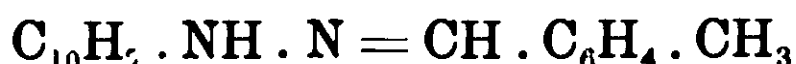
17. *β-naftilidrazone del piperonale*

$$C_{10}H_7 . NH . N = CH . C_6H_3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CH_2$$

Dal cloridrato della base con acetato sodico e soluzione alcoolica di piperonale. Cristallizza dall'acido acetico glaciale in aghetti carnicini fondenti a 186° [2]. *E' fototropo*, ciò che non ci risulta fosse noto; al sole, in 2 o 3 minuti, il colore rosso aumenta d'intensità; retrocede al buio in 30 ore circa.

18. *β-naftilidrazone della vanillina*

$$C_{10}H_7 . NH - N = CH . C_6H_3 \langle {}^{OH}_{O\,CH_3}$$

Si prepara come il precedente; si ha in polvere cristallina bianca dall'acido acetico glaciale P. F. 185° (Rothenfusser, l. c., 187°). *E' fototropo:* in 3 o 4 minuti diventa rosso al sole. Ciò era stato osservato anche dall' A. citato, che però non lo conobbe per un caso di fototropia. Retrocede al buio in un giorno o due.

19. *β-naftilidrazone dell'aldeide p-toluica*

$$C_{10}H_7 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH_3$$

Dal cloridrato della base, sospeso in acqua, con acetato sodico e l'aldeide. Cristallizza dall' acido acetico glaciale in scagliette ap-

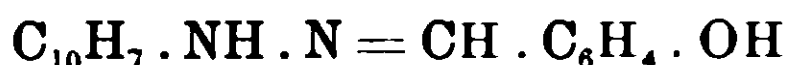
(1) H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung organ. Verbind., 1909 pag. 633.

(2) S. Rothenfusser, Centralblatt, 1907, II, 1513.

pena gialle. P. F. 188°. *E' fototropo:* si colora in 2 o 3 minuti. al sole, fortemente in rosso. Retrocede al buio in 2 o 3 giorni. Per riscaldamento si scolora a 100° circa. Analisi:

Calcolato: N % 10.77; trovato: 10,79.

20. *β-naftilidrazone dell'aldeide salicilica*

$$C_{10}H_7 . NH . N = CH . C_6H_4 . OH$$

Si ottiene come il precedente; cristallizza dall'acido acetico glaciale in aghetti di colore giallo-sporco; P. F. 187°. *Non è fototropo.* Analisi:

Calcolato: 10,69; trovato: 10,76.

Con questi abbiamo preparato una serie di 8 β-naftilidrazoni, dei quali 7 sono fototropi.

Stiamo proseguendo le esperienze per esaminare il comportamento delle altre xililidrazine.

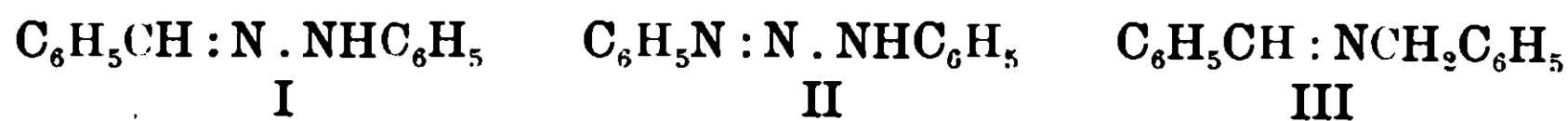
Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

Sulle relazioni del α-benzalfenilidrazone con alcune sostanze azotate.

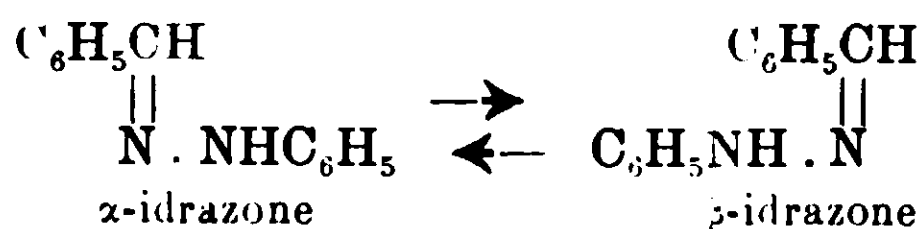
Nota di R. CIUSA e U. PESTALOZZA.

(Giunta il 31 agosto 1910).

Il benzalfenilidrazone I sta in relazione con due altre sostanze: la benzolazoanilide II e la benzilidenbenzilamina III

$$\underset{I}{C_6H_5CH : N . NHC_6H_5} \qquad \underset{II}{C_6H_5N : N . NHC_6H_5} \qquad \underset{III}{C_6H_5CH : NCH_2C_6H_5}$$

con le quali, per le ben note ricerche di Bruni esso deve essere isomorfo.

Il benzalfenilidrazone esiste, come è noto, in due modificazioni: l'α-idrazone (PF 156°), ed il β-idrazone (PF 136°), ai quali spetta rispettivamnte la configurazione:

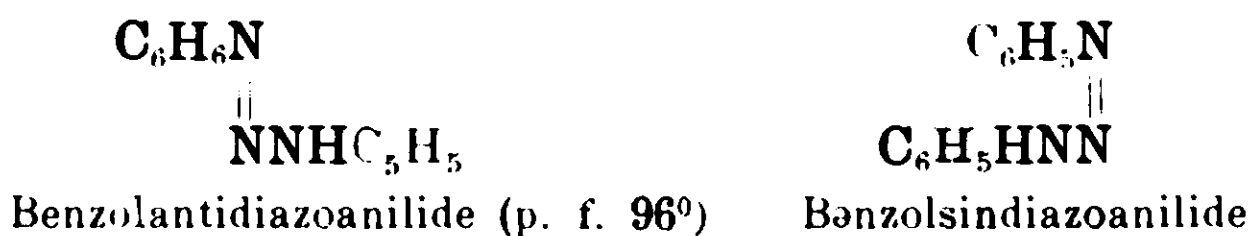
$$\underset{\alpha\text{-idrazone}}{\begin{matrix} C_6H_5CH \\ \| \\ N . NHC_6H_5 \end{matrix}} \quad \rightleftarrows \quad \underset{\beta\text{-idrazone}}{\begin{matrix} C_6H_5CH \\ \| \\ C_6H_5NH . N \end{matrix}}$$

L'α-idrazone è il più stabile ed è quello che si ottiene per azione della fenilidrazina sulla benzaldeide; il β-idrazone si ottiene, come ha trovato J. Thiele, dall'α-idrazone per azione dell'anidride acetica, è assai instabile e si trasforma colla massima facitità nella modificazione ordinaria, l'α-idrazone (1).

L'isomorfismo fra l'α-benzalidrazone e la benzilidenbenzilamina fu dimostrata da M. Padoa (2). Per il diazoamidobenzolo, la questione fu risolta ricorrendo all'artificio di far cristallizzare l'α-idrazone da una soluzione non satura di diazoamidobenzolo in ligroina: in questa maniera si ottennero dei cristalli omogenei colorati in giallo od in giallo-bruno a seconda della concentrazione della soluzione di diazoamidobenzolo, che costituivano evidentemente la soluzione solida, e contenevano in due esperienze rispettivamente 1,57 e 4,92 % di diazoamidobenzolo (3) e fondevano a 155° e 152°. Alla benzilidenbenzilamina ed alla benzolazoanilide (diazoamidobenzolo) debbono spettare quindi rispettivamente le formule

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH \\ \quad\| \\ \quad N\,.\,CH_2C_6H_5 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} C_6H_5N \\ \quad\| \\ \quad N\cdot NHC_6H_5\,, \end{array}$$

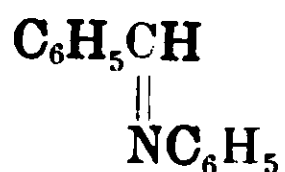
ciò che sta in accordo con quanto si ammetteva sinora. Il diazoamidobenzolo può esistere infatti in due modificazioni: una, il comune diazoamidobenzolo stabile (PF 96°); l'altra, quello instabile (punto di esplosione 75°). A questi due corpi A. Hantzsch aveva assegnato, in seguito alle sue considerazioni sulle isomerie dei composti diazoici, rispettivamente le formule (4)

$$\begin{array}{l} C_6H_5N \\ \quad\| \\ \quad NNHC_6H_5 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{r} C_6H_5N \\ \| \\ C_6H_5HNN \end{array}$$

Benzolantidiazoanilide (p. f. 96°) — Benzolsindiazoanilide

Per ciò che si riferisce alla configurazione delle basi di Schiff, l'unico criterio che può servire a stabilirla è la formazione di soluzioni solide con corpi di configurazione già nota. Bruni è riu-

(1) J. Thiele e R. Howson Pickard, Berichte; 31, 1259.
(2) Rendiconti della Reale Acc. Lincei XVIII. 1, 694.
(3) Queste esperienze furono eseguite assieme al dott. Padoa (l. c.) che ha anche descritto più dettagliatamente le esperienze.
(4) Berichte, 27, 1857.

scito in tal modo ad assegnare alla benzilidenanilina la configurazione *trans* [1]

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; NC_6H_5 \end{array}$$

che sembrerebbe dunque la configurazione ordinaria delle basi di Schiff [2].

Abbiamo pur voluto vedere se tra l'α-benzalidrazone ed il diazoamidobenzolo (p. f. 96°), che si può considerare come il fenilidrazone del nitrosobenzolo [3], fosse possibile riscontrare un'analogia nel contegno chimico.

Coll'acido picrico e col cloruro di picrile si ottennero infatti, in soluzione benzolica, i rispettivi composti d'addizione colorati intensamente in bruno, come i corrispondenti composti degli aldeidofenilidrazoni aromatici, ma che sono quanto mai instabili.

Per azione invece dell'acido picrico (una mol.) in soluzione alcoolica (alcool a 96°) sul diazoamidobenzolo (una mol.), si ha immediatamente un precipitato bruno polveroso (del picrato?) che in pochi minuti sparisce e si trasforma in un precipitato formato da aghi appiattiti lucenti, che altro non sono se non il picrato di diazobenzolo (punto di esplosione 85°):

gr. 0,0972 di sost. diedero cc. di N 17,6 misurati a 12° e 756 mm.
gr. 0,1074 di sost. diedero cc. di N 19,5 misurati a 10,5 e 744 mm.

$C_6H_5N_2OC_6H_2(NO_2)_3$ Calc. N. 21,02 Trovato 21,38; 21,24

Questo metodo potrebbe servire a preparare comodamente, ed in brevissimo tempo, il picrato di diazobenzolo.

Evidentemente l'acido picrico agisce sul diazoamidobenzolo, come agisce per es. l'acido cloridrico.

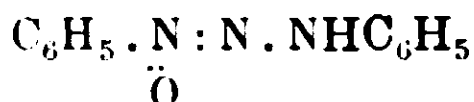
(1) Gazz. Chim. It., 34, 2°, 464, (1904).

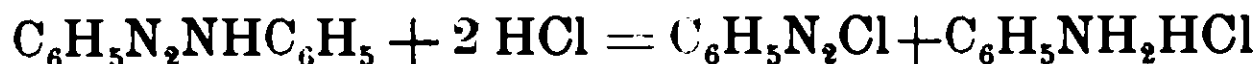
(2) Vedi, per la conoscenza dell'argomento, A. Hantzsch e O Schwab, B. 34, 822; lo stesso e R. Witz. B. 34.841

(3) Per azione della fenilidrazina sul nitrosobenzolo, si ottiene sì diazoamidobenzolo

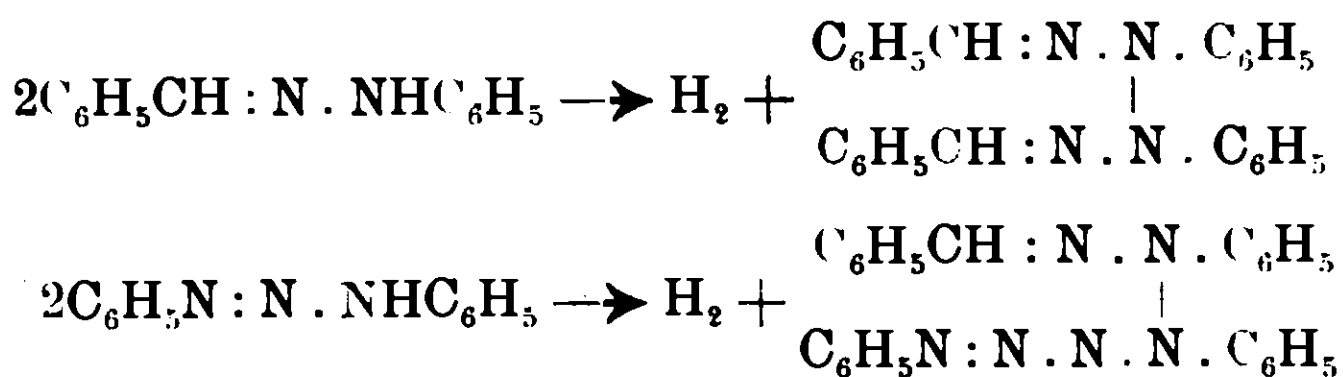
$$C_6H_5NO + H_2N . NHC_6H_5 = H_2O + C_6H_5N : N . NHC_6H_5$$

ma solamente come prodotto secondario; come prodotto principale si ottiene invece il diazoossiamidobenzolo

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . \underset{\displaystyle O}{\overset{}{N}} : N . NHC_6H_5 \end{array}$$

Bamberger e Stiegelman. B. 32. 3554.

$$C_6H_5N_2NHC_6H_5 + 2\,HCl = C_6H_5N_2Cl + C_6H_5NH_2HCl$$

Abbiamo voluto studire l'azione del nitrato d'amile e dell'ossido di mercurio, per vedere se era possibile ottenere in questa maniera, analogamente a quanto accade per il benzalfenilidrazone ([1]) dei prodotti d'ossidazione, contenenti in questo caso una catena di 6 atomi di azoto:

$$2C_6H_5CH : N . NHC_6H_5 \longrightarrow H_2 + \begin{array}{l} C_6H_5CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5CH : N . N . C_6H_5 \end{array}$$

$$2C_6H_5N : N . NHC_6H_5 \longrightarrow H_2 + \begin{array}{l} C_6H_5CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_5N : N . N . N . C_6H_5 \end{array}$$

Col nitrato d'amile la reazione è molto complessa; l'unico prodotto che siamo riusciti ad identificare è il nitrato di diazobenzolo. Questa sostanza si ottiene aggiungendo alla soluzione eterea di diazoamidobenzolo il nitrito di amile e lasciando a sè il miscuglio della reazione. Si separa in tal modo il nitrato di diazobenzolo sotto forma di una polvere cristallina (P. esplosione a 90°) solubile in acqua.

gr. 0,1258 di sost. diedero gr. 0,1976 di CO_2 e gr. 0,0420 di H_2O

$C_6H_5N_2ONO_2$	Calc. C: 43.11	H 3.00
	Trovato » 42,83	» 3.70

Per copulazione con β-naftolo, si ottenne in soluzione alcalina il benzolazo-β-naftolo (PF 134°).

L'ossido di mercurio fu fatto agire sul diazoamidobenzolo in soluzione cloroformica scaldando a ricadere per mezz'ora. Non si ebbe alcuna riduzione dell'ossido di mercurio: si notò invece che l'ossido aumentava di volume e diventava più giallo. Si decantó il cloroformio ed il residuo si fece bollire con molto benzolo, in cui la nuova sostanza è un poco solubile a caldo. Per raffreddamento della soluzione benzoica filtrata si ottennero degli aghetti giallo-oro fondenti a 232°, che all'analisi diedero dei numeri corrispondenti a quelli richiesti da un sale mercurico del diazoamidobenzolo.

([1]) Vedi i lavori di G. Minunni e allievi. Gazz. Chim., annate 1892-1899 e H. v. Pechmann, B. 26, 1045.

Gr. 0,2099 di sost. diedero gr. 0,0828 di HgS
Gr. 0,1556 di sost. diedero 19,7 cc. di N misurato a 23° e 762.

$(C_6H_5N_3C_6H_5)_2Hg$	Calc. Hg 33,74	N 14,18
	Trovato » 33,99	» 14,29

Questo diverso contegno del diazoamidobenzolo dal benzalidrazone corrisponde al carattere acido dei diazoamidocorpi di fronte a quello debolmente basico degli idrazoni.

Non disperiamo di giungere al prodotto di ossidazione contenente la catena di sei atomi di azoto, per altre vie [1].

Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna

Essenza del bupleurum fructicosum Linn:

Nota di L. FRANCESCONI e G. SANNA.

(Giunta il 7 agosto 1910).

La pianta da cui si estrae l'essenza che è oggetto di questo lavoro appartiene alla famiglia delle ombrellifere. Essa fa parte del genere bupleurum e le fu, da Linneo, attribuito l'appellativo di fructicosum per la particolarità di produrre certi frutti bislunghi che, secondo il Moris, vengono adoperati come condimento degli alimenti, ai quali impartiscono un aroma simile a quello del finocchio.

Il Bupleurum F. L. è descritto dall'Arcangeli nella sua « Flora »:

Pianta dal fusto legnoso, ramoso, di altezza 1-2 m.; foglie sparse, bislunghe, lanceolate, coriacee, uninervie, biancastre. Om-

[1] Nel corso di alcune nostre ricerche sui diazoamidocorpi, abbiamo avuto occasione di determinare il peso molecolare del diazoamidobenzolo in azoossibenzolo: i valori trovati sono normali.

Solv.	Sostanza	Conc.	Δ	PM(K = 85
7,095	0,0410	0,5779	0,275	178,6
»	0,0874	1,2320	0,600	174,5
»	0,1546	2,1790	0,985	187,8
»	0,2068	2,91	1,315	188,1

$$C_6H_5N_3HC_6H_5 = 197$$

brelle terminali con 6-30 raggi uguali; involucri e involucretti a foglie riflesse caduche. Frutto bislungo con coste acute. Vegeta in luoghi incolti, sterili, nelle selve specialmente in vicinanza del mare: Genovesato. Capo Leuca. Corsica, Sardegna. Sicilia ».

In Sardegna si trova in abbondanza sparso su terreni rocciosi e incolti, prevalentemente in declivio e con esposizione ad occidente. Forma dei folti cespugli che crescono lungi da qualsiasi altra vegetazione, e durante la fioritura spandono un odore acre aromatico.

I suoi fiori sono visitati da insetti caratteristici che ne posseggono il colore giallo bruno ed un odore che ricorda quello del fiore, reso però più ingrato, perchè molto acuto.

Le foglie di questa pianta stropicciate fra le dita sprigionano un odore singolare persistente, che non ha nessuna somiglianza con quello di altre essenze del genere; i fiori sono invece dotati di un odore più delicato.

La pianta di cui si fece l'estrazione proveniva da quattro località diverse:

dall'Orto Botanico della R. Università di Cagliari, dove si coltiva a pochi metri sul livello del mare;

da Monteponi. del bacino minerario Iglesiense, dove fu raccolta in luoghi elevati. ma scarsi di umidità;

da Buggerru pure nel distretto di Iglesias e sempre in collina;

da Laconi a 500 m. circa sul livello del mare. in luoghi molto abbondanti di acqua.

Le piante provenienti dalle diverse località ricordate, furono raccolte anche nei differenti periodi di sviluppo; sia antecedentemente alla fioritura (Aprile), sia all'inizio della fioritura (Maggio), sia nel periodo di intensa fioritura (Giugno-Luglio): così per le piante provenienti dall'Orto Botanico e da Monteponi; quelle provenienti da Buggerru e Laconi furono raccolte quando la fioritura era già completa (Luglio-Agosto).

Le piante, benchè provenienti da diverse località, non presentano fra loro grandi differenze, se si toglie un maggiore sviluppo delle foglie nel Bupleurum dell'orto botanico ed in quello di Laconi, ed un colore alquanto più scuro in quello di Monteponi e Buggerru.

Dopo breve tempo le foglie appassiscono, divengono coriacee imbruniscono e fermentano.

L'estrazione dell'essenza fu fatta col mezzo della distillazione in corrente di vapore, facendo circolare il vapore generato da una piccola caldaia in una grossa damigiana nella quale si pone la parte della pianta di cui si vuole fare l'estrazione. Con questo metodo di estrazione si è potuto ottenere una resa sempre discreta; in certi casi notevolissima, variabile però sia col variare della rapidità di riscaldamento del vapore, sia col variare della quantità di pianta che si pone nella damigiana.

La densità dell'essenza varia col variare sia dei diversi organi da cui proviene, sia dal periodo di sviluppo e dalla provenienza della pianta; essa però è sempre minore dell'acqua, e per le essenze da noi studiate va da un minimo di 0,8257 ad un massimo 0,8692 a 15°.

Colla temperatura la densità varia seguendo la legge generale delle essenze, vale a dire per ogni grado di temperatura si ha una variazione di circa 0,0008.

L'essenza ha un potere rotatorio specifico positivo, molto differente per le piante di diversa località, e pei diversi suoi organi; da un massimo di + 45°,50 si scende ad un minimo di + 19°,72. Si è anche notato che il potere rotatorio varia col tempo, abbassandosi, mentre la densità va crescendo.

Il suo indice di rifrazione varia fra 1,4783-1,4862. Il suo punto di ebollizione per ciascuna essenza varia fra limiti abbastanza grandi, e va da 167° a 200°, tanto che per ottenere un liquido che bolla fra limiti ristretti di temperatura (1 o 2 gradi) occorre fare non meno di 5 o 6 distillazioni frazionate.

All'aria ed alla luce si ossida facilmente come si è dimostato con apposite esperienze, dando origine ad una sostanza resinosa. Dopo lunga esposizione non tarda a prodursi nell'essenza un ispessimento ed un leggero ingiallimento. Analoga modificazione a questa che si produce molto lentamente all'aria si manifesta assai più rapida col calore, come si è potuto provare scaldando l'essenza per tre o quattro ore a 200° fuori del contatto dell'aria.

A questa modificazione dell'aspetto corrisponde una profonda modificazione delle proprietà fisiche della essenza; se infatti si

esamina l'essenza già vecchia o quella che ha subito il riscaldamento a 200° si nota che mentre si è inalzata la densità, il potere rotatorio si è notevolmente abbassato; contemporaneamente poi si ha la produzione abbondante di un prodotto vischioso che non distilla, dotato di un potere rotatorio negativo, e che probabilmente non è che un prodotto di polimerizzazione.

Le costanti chimiche della essenza hanno permesso di determinare i fattori che influiscono sulla composizione della essenza medesima, ed allo stesso tempo hanno dato una discreta luce sulla composizione stessa.

Le più importanti costanti chimiche che si sono determinate coi metodi soliti sulla essenza sono:

1. Acidità;
2. Indice di saponificazione;
3. Indice di saponificazione dopo acetilazione;
4. Tenore in prodotti solubili nella soda;
5. Tenore in prodotti solubili nel bisolfito sodico.

L'acidità determinata sulla essenza integrale ci ha dato risultati negativi, si può quindi escludere nella essenza la presenza di acidi liberi.

L'indice di saponificazione è assai piccolo, ma varia grandemente per l'essenza delle diverse piante e dei diversi organi, e va da un minimo di 5 per l'essenza dell'Orto Botanico ad un massimo di 14 per quella di Monteponi.

Anche l'indice di saponificazione della essenza acetilata ci ha dato dei numeri variabili col variare degli organi da cui proviene l'essenza.

Vedremo in seguito in che rapporto queste variazioni degli indici di saponificazione stiano fra loro.

Il tenore in prodotti solubili nella soda ci è risultato pure negativo, si è quindi subito constatato la assenza di fenoli, e si sono escluse in seguito la presenza di aldeidi e chetoni perchè pure negativo è il tenore dei prodotti che vengono estratti dal bisolfito.

Si può quindi fin d'ora stabilire che, a parte una piccola quantità di etere e di alcool, l'essenza è prevalentemente costituita da idrocarburi. Della determinazione dei componenti di questa essenza ci occuperemo in altra parte del lavoro.

STUDIO FISICO.

Seguendo il criterio sperimentale che ci ha guidato in queste ricerche si è creduto conveniente dividere questo studio in quattro parti distinte, riferendoci alla diversa provenienza delle piante di cui si è fatta la estrazione.

La prima si riferisce ai *Bupleurum* raccolto nell'Orto Botanico della R. Università di Cagliari, e comprende l'estrazione dell'essenza dai vari organi nei diversi periodi di sviluppo della pianta, la determinazione delle costanti fisiche e chimiche di queste essenze.

La seconda si riferisce ad uno studio identico condotto sulla essenza estratta dal Bupleurum proveniente da Monteponi.

La terza tratta della essenza del Bupleurum di Buggerru.

La quarta si riferisce a quella del Bupleurum proveniente da Laconi.

Si chiuse con un quadro che contiene i dati raccolti nelle determinazioni delle costanti fisiche e chimiche e delle quali ci siamo giovati per trarre le conclusioni da questa parte del lavoro.

Essenza del Bupleurum dell'Orto Botanico.

(Cagliari pochi metri sul livello del mare). — Il Bupleurum fu raccolto in tre diversi periodi di vegetazione dall'unica pianta ivi esistente.

1. *Periodo antecedente alla fioritura.* — Di questo Bupleurum colto circa un mese prima della fioritura si fece l'estrazione separatamente delle foglie e dei rami.

La pianta è provvista di grandi foglie bislunghe, leggermente verdognole; per farne l'estrazione le foglie si staccano dai rami lasciando con esse unite le parti verdi terminali.

a). *Foglie*: circa Kg. 1,100 di foglie private dai rami si sottoposero in un pallone alla distillazione in corrente di vapore. Quasi subito comincia la distillazione d'un olio incolore, leggero, molto rinfrangente, però da principio la distillazione è molto lenta, solo in seguito, dopo un'ora circa l'olio distilla in quantità notevole. La distillazione si esaurisce dopo un paio di ore, e quando hanno

distillato circa cinque litri d'acqua, questa si condensa limpida ne refrigerante.

Mediante un imbuto a rubinetto si separa dall'acqua l'essenza distillata, e si pone a seccare sul solfato sodico anidro. L'essenza ottenuta è circa gr. 10,5.

Le acque distillate essendo un po' torbide vennero nuovamente sottoposte all'estrazione in corrente di vapore, e si poterono così ricuperare altri gr. 0,5 di essenza; da questo si deduce che la solubilità dell'essenza nell'acqua è di circa 1 : 10000. Complessivamente la resa di questa pianta per le foglie è del 10.5 %.

L'essenza che si separa nell'estrazione del Bupleurum dell'Orto Botanico, è un liquido limpido, mobile, incoloro molto rifrangnte, di un odore il più gradevole, di prevalenza terpenico, solo alquanto pungente. E' il più leggero e la sua densità a 19° è eguale a 0,8285.

Otticamente attivo è, come la maggior parte delle essenze delle ombrellifere, destrogiro.

Il suo potere rotatorio specifico determinato in soluzione alcoolica (conc. 12,92 %) alla temperatura di 19° corrisponde a 47°,24.

L'indice di rifrazione, determinato col refrattometro esistente nel gabinetto di fisica della R. Università (messo gentilmente a nostra disposizione dal Prof. Guglielmo) alla temperatura di 23° è 1,4817.

b) *Rami* — Seguendo lo stesso metodo usato per le foglie si distillarono in corrente di vapore Kg. uno di rami (dai quali si erano distaccate le foglie della precedente distillazione) finamente sminuzzati. Si raccolsero così gr. 2.2 di una essenza leggera, incolora, di odore simile ma più delicato di quello dell'essenza estratta dalle foglie e di aspetto identico.

Di questa essenza essendo troppo piccola la quantità ottenuta non si poterono determinare nè la densità, nè il potere rotatorio; dopo molto tempo si determinò l'indice di rifrazione che fu trovato uguale a 1,4945.

Si deve però notare che l'essenza era di giàmolto ispessita.

2. *Periodo dell'inizio della fioritura* — La pianta fu raccolta agli ultimi di maggio, quando cioè comincia la fioritura: la foglia di questo Bupleurum era molto verde.

a) *Foglie* — Da Kg. 1,800 di foglie liberate dai rami, sottoposte alla distillazione in corrente di vapore si ottennero gr. 20 di essenza incolora e di proprietà identiche a quelle dell a precedente estrazione. L'odore è alquanto più gradevole. Si calcola per questa estrazione una resa un po' maggiore della precedente corrispondente al 12,7 %. L'essenza ottenuta fu divisa in due porzioni di cui una fu tenuta a seccare su cloruro di calcio fuso. l'altro su solfato sodico anidro, e ciò perchè era nato il dubbio che il disseccamento su solfato sodico modificasse la proprietà fisiche dell'essenza.

La determinazione delle costanti fisiche di queste due frazioni ha dato i seguenti risultati:

Essenza seccata su cloruro di calcio: Densità a 24° = 0,8277; pot. rot. a 26° = + 45°. 41.

Essenza seccata su solfato sodico: Densità a 24° = 0,8277; pot. rot. a 26° = + 45°, 61.

L'indice di rifrazione di entrambe è 1,4841.

Di questa essenza fu determinato il potere rotatorio in soluzione alcolica e fu trovato = + 49°.5 (conc. 13.57 %).

b) *Fiori* — Da Kg. 0,085 di fiori staccati dai rami e liberati dalle foglie per distillazione in corrente di vapore si ottennero gr. 0,2 di una essenza incolora. di odore più gradevole e più etereo di quella delle foglie. La piccola quantità di essenza ottenuta non ha permesso di determinare le sue costanti fisiche.

3. *Periodo di intensa fioritura* — La pianta che servì a questa estrazione fu raccolta verso la seconda quindicina di giugno. essa presentava delle foglie molto sviluppate, ed intensamente verdi.

Foglie. — Kg. 1.800 di queste foglie private dei rami e dei fiori ed estratte in corrente di vapore fornirono gr. 32 di essenza limpida, incolora, di proprietà identiche alle altre.

Per questa estrazione si calcola una resa del 17,78 %.

L'essenza seccata su solfato sodico anidro forniva le seguenti costanti fisiche:

Densita a 23° = 0,8283; pot. rot. a 23° = + 43°, 26.

Indice di rifrazione = 1,4783.

Di questa essenza fu determinato anche l'indice di saponificazione. con i seguenti risultati:

1. Determinaz. S = 5,8; Etere % = 2,00

Media etere % = 1.78

2. Determinaz. S = 4,5; Etere % = 1,57

Dopo due giorni dalla estrazione fu fatta un'analisi elementare sulla essenza integrale, coi seguenti risultati: Sost: = gr. 0,3421, CO^2 gr. 1,0846. C % = 86,46; H^2O gr. 0,3734. H % = 12,12.

2. Essenza del bupleurum di Monteponi.

(Inglesias, circa m. 100 sul livello del mare). Il Bupleurum fu raccolto nel periodo antecedente alla fioritura.

a) *Foglie* — Le foglie di questo Bupleurun si presentano meno sviluppate di quelle dell'Orto Botanico, e colorate d'un verde più cupo.

Le foglie, staccate dai rami, si sottoposero, in una grande damigiana della capacità di circa 60 litri, a distillazione in corrente di vapore, che veniva generato a parte in una piccola caldaia.

L'estrazione si fece in tre volte.

1. *Foglie fresche* — Kg. 10 di foglie ancora verdi e fresche dettero circa 150 grammi di essenza. L'estrazione procede lentamente; dopo le 12 ore, cessa la distillazione, si ottiene così una resa del 15 %. L'odore dell'essenza rassomiglia molto a quella dell'Orto Botanico, però alquanto pungente e piperico. Il suo colore è leggermente giallo.

Dopo seccata su solfato sodico se ne determinarono le:

Costanti fisiche: Densità; a 15° = 0.8576; a 19° = 0,8544.

(La diminuzione osservata è di 0,0008 per grado, e corrisponde alla diminuzione normale delle essenze).

Su questa essenza si fecero alcune determinazioni polarimetriche, allo scopo di conoscere le variazioni che subisce il potere rotatorio, sia esaminando la essenza integrale dopo qualche tempo, sia in diversi solventi e concentrazioni:

Essenza integrale :		t. = 24°.	= + 20,48
Id. dopo qualche mese		t. = 24°,	= + 19,38
Soluzione alcoolica :	(conc. 11,6116)	t. = 24°,	= + 29.45
Soluzione alcoolica :	(conc. 12,29)	t. = 26°,	= + 28.69
Soluzione cloroformica :	(conc. 10,86)	t. = 24°,	= + 24,91
Soluzione cloroformica :	(conc. 14,62)	t. = 26°.	= + 25,25

Come si vede dai precedenti risultati il potere rotatorio varia notevolmente a seconda che la determinazione si fa sulla essenza genuina o sulla soluzione alcoolica o cloroformica; varia anche col tempo, ciò che indica una alterazione della essenza.

Indice di rifrazione. — Esso è eguale a 1,4859.

Costanti fisiche. — Indice di saponificazione. Si fecero due determinazioni:

1. S = 12,5 Etere % = 4,37

Media, etere % = 4,95

2. S = 15,8 Etere % = 5,53

2. *Foglie appassite.* — La seconda estrazione venne fatta tre giorni dopo. Le foglie sono alquanto più giallognole, altre imbrunite.

Da Kg. 10 di foglie si ottennero soltanto gr. 116 di essenza. Resa % = 11,5.

L'odore è perfettamente identico alla precedente, solo è più bassa la resa; anche poco differenti sono le costanti fisiche e chimiche.

Costanti fisiche. — Densità a 15° = 0,8594: Pot. rot 24° = + 19.72: Indice rifr. = 1,4856.

Costanti chimiche. — Indice di saponificazione:

1. Det. 14.3 Etere % = 5,00

Media etere % 4 83

2. Det. 13.3 Etere % = 4.65

Si fece anche l'acetilazione come di regola. L'essenza acetilata dopo seccata su SO^4Na^2 dette un N° di Saponif. = 23.7, da cui si ha una percentuale di etere dell'8,29: se si toglie a questa percentuale l'etere iniziale = 4,83, si ottiene il 3,46 % di alcool libero.

L'essenza acetilata assume un colore leggermente paglierino, ed ha un indice di rifrazione = 1,4847.

Il tenore dei prodotti solubili nella soda, è rappresentato dalla diminuzione apparente di appena 1 mm., su 106,5 mm. di essenza; il che farebbe escludere la presenza dei fenoli liberi. Gli eteri dei fenoli vennero esclusi o per lo meno si ritiene siano contenuti in piccola proporzione per la seguente analisi:

Sost. gr. 0,3399; CO^2 = gr. 1,0714; H^2O = gr. 0,3634: C % = 85,87; H % = 11.89; che insieme con l'indice di saponifica-

zione e di alcool rende conto dell' ossigeno presente nelle essenza.

3. *Foglie avariate.* — Le foglie di questa estrazione sono ancora più avariate, molto ingiallite. altre annerite e secche. L'estrazione si fece 5 o 6 giorni dopo la precedente Kg. 9.500 di foglie dettero gr. 50 di essenza i cui caratteri corrispondono a quelli delle essenze delle precedenti estrazioni. Resa % 5.26.

Costanti fisiche. — Densità a 15° = 0,8626; Pot. rot. a 23° = + 19,98; Nd = 1,4862.

Costanti chimiche. — N° saponificazione:

1. Det. S = 13.8; etere % = 4.83

Media = 4,93

2. Det. S = 14.5; etere % = 5.08

Delle costanti fisiche e chimiche si rileva che con l'ammuffimento si distrugge l'essenza con tutti i suoi componenti.

3. Essenza del Bupleurum di Buggerru

(Inglesias, circa m. 60 sul livello del mare). Le ricerche furono estese anche sul Bupleurum proveniente da altre località. da Buggerru, centro minerario importante, si ebbe una spedizione di Kg 81. duraute il periodo di intensa fioritura (3 luglio).

a) *Foglie.* — Le foglie si scelsero immediatamente e se ne cominciò subito l'estrazione. Le foglie sono molto grandi, sviluppate, ben verdi e odorano fortemente.

1. *Estrazione.* — Kg. 10 di foglie in una damigiana di 44 litri distillate in corrente di vapore dopo 2 giorni di distillazione, dettero gr. 80 di essenza leggermente gialla, di odore identico alle precedenti. Resa 8 %. Questa resa inferiore è dovuta al fatto che le foglie stavano molto pigiate nella damigiana ed invero dalle altre estrazioni si ebbero migliori risultati.

2. *Estrazione.* — Kg. 10 di foglie distillate in un recipiente più ampio, della capacità di 64 litri, dopo due giorni di distillazione dettero gr. 210 di essenza limpida leggermente gialla. Resa % 21.

3. *Estrazione.* — Kg. 6 di foglie alquanto imbrunite perchè

esposte al sole e al vento, dopo un giorno di distillazione dettero gr. 150 di essenza, con una resa quasi identica alla precedente, se si calcola che le foglie di questa estrazione erano alquanto più secche.

4. *Estrazione.* — Kg. 7,500 dettero 160 gr. di essenza. Resa %₀ 21.

5. *Estrazione.* — Kg. 5.500 dettero 136 gr. di essenza. Resa %₀ 26.

Costanti fisiche. — Le essenze ottenute nelle cinque estrazioni si riunirono e se ne determinarono le seguenti costanti fisiche: Densità a 21°,5 = 0,8549; a 24° = 0,8529; Pot. rot. a 23° = + 41°,45.

Costanti chimiche: Indice di sap. S = 6,81, etere = 2,3 %; dopo acetilazione S = 24,8, etere = 8.78; da cui si deduce: etere % formato: 8,78 — 2.3 = 6,48; Alcool totale = 6,95.

b) *Fiori*: nei fiori separati dal Bupleurum della spedizione si fecero due diverse estrazioni:

1ª *Estrazione.* Kg 3.700 dettero gr. 164 di essenza limpidissima, incolore, d'odore gradevole. Resa 44 %₀.

2ª *Estrazione.* Kg. 1,800 dettero gr. 80 di essenza identica. Resa 44 %₀.

Costanti fisiche: Densità a 21°,5 = 0,8493; potere rotatorio a 23° = + 43°,42; dopo qualche mese = + 42°,01.

Costanti chimiche: Indice di saponif. = 8,37 %; etere % = 3,02 dopo acet. S = 28,5, etere = 10: numero di alcool = 7.83.

c) *Rami:* Dei rami staccati dalle foglie si fa l'estrazione separatamente, si ottiene un'essenza leggermente gialla, di odore alquanto diverso di quella dei fiori e delle foglie. Per sottoporli all'estrazione, i rami si dividono in piccoli pezzi.

1ª *Estrazione.* Kg. 5,100 dopo due giorni di distillazione dettero gr. 90 di essenza incolora e di odore un po' diverso dalla precedente. Resa 17,6 %₀.

2ª *Estrazione.* Kg. 2 dettero gr. 52 di essenza leggermente gialla. Resa %₀ = 26.

Costanti fisiche. Densità a 21°,5 = 0.8432; potere rotatorio a 21°,5 = + 27°.06:

Costanti chimiche. Indice di saponif. = 8,73, etere % = 3,05; dopo acet. S = 24,3: etere % = 8,50; numero di alcool = 5.43: etere % = 5.45.

4. Essenza del bupleurum di Laconi

La pianta prodotta in questa regione fu colta nel periodo di completa fioritura.

a) *Foglie.* 1. Estrazione. 26 kg. di foglie liberate dai rami e dai fiori ed estratte a 5 kg. circa alla volta dettero essenza con una resa del 20 °/₀ circa. L'essenza ha i caratteri di quella ottenuta dalle precedenti estrazioni. Dopo seccata su SO_4Na_2 se ne determinarono le costanti fisiche e chimiche.

Costanti fisiche: densità a 24° = 0,8412: potere rotatorio a 28° = + 27°.93.

Costanti chimiche: N° di sap. = 9,65; percent. etere = 3.37.

Successive estrazioni: Collo stesso metodo si sono estratti circa altri kg. 50 di foglie della stessa provenienza, però di un periodo un più avanzato, con una resa alquanto inferiore a quella delle estrazioni fatte precedentemente.

Di queste successive estrazioni vennero determinate le costanti fisiche con i risultati seguenti:

Densità a 26° = 0,8459; pot. rot. a 28° = + 28°.76.

Della essenza delle foglie del Bupleurum di Laconi, si fecero varie determinazioni di densità a temperature sempre crescenti. Si ottennero i risultati seguenti:

Densità a	0°	= 0,8648
»	5°	= 0,8609
»	10°	= 0,8572
»	15°	= 0,8535
»	20°	= 0,8496
»	25°	= 0,8459
»	30°	= 0,8421

Da cui si vede che la variazione per ogni grado di temperatura è circa di otto decimilligrammi e questo dato ci servi a determinare le densità alle diverse temperature. necessarie per calcolare i poteri rotatori specifici.

b) *Rami.* Si distillarono al vapor d'acqua circa kg. 30 (kg. 3 o 4 alla volta) di rami con una resa approssimativamente del 10 °/₀. L'essenza è limpida. incolora, di odore gradevole etereo.

Costanti fisiche: Densità a 24° = 0,8369; potere rotatorio a 28° = 24°,49.

Costanti chimiche: N. di sap. 8,07; etere °/₀ = 2,82.

c) *Fiori:* da kg. 15 (kg. 2 o 3 alla volta) di fiori si ottennero gr. 600 di essenza. Resa °/₀ = 40.

Costanti fisiche: Densità a 24° = 0,8445; pot. rot. a 28° = 25°,26.

Costanti chimiche: N. di sap. = 8,04; etere °/₀ = 2,81.

Località	Parte	Campione	Resa ‰	Densità	Potere rot. (αd)	Indice rifr (Nd) a 23°	N° di saponificazione: Essenza genuina	N° di saponificazione: Acet lata
Orto Botanico (metri 5-10)	Foglie	Periodo antecedente alla fioritura	10,5	(a 19°): 0,8285 (a 15°): 0,8317	(a 19°) Soluzione alc. concentr. 12,92 % + 47°,24	1,4817	—	—
		Periodo di fioritura iniziale	12,7	(a 24°) 0,8277 (a 15°) 0,8359	soluzione alc. + 49°,5 : (a 24°) +45°,5 (intgr.)	1,4841	—	—
		Periodo di intensa fioritura	17,8	(a 23°): 0,8283 (a 15°) 0,8347	(a 23°) + 43°,26	1,4783	5 = acetato = 1,75; alcool = 1,38; Alcool iniziale = 1,38	—
	Rami		—	—	—	1,4945	—	—
	Fiori		2,5	—	—	—	—	—
Monteponi (metri 100 — inizio di fioritura)	Foglie	Fresche	15,00	(a 19°) 0.8544 (a 15°) 0,8576	(a 24°) essenza integrale + 20,48 : (a 24°) conc. 10,86 % clorof. + 21,71 : + 29,45 alc.	1,4859	14 = acetato = 4,90; alcool = 3,85; alcool iniziale = 3.89	—
		Secche	11,5	(a 15°) 0,3594	(a 24°) + 19°,72	1,4856	13,8 = acetato = 4,83; alcool = 3,79; alcool iniziale = 3,83	23,7 Eter % 8,2
		Avariate	5,26	(a 15°) 0,8626	(a 23°) + 19°,98	1.4862	14 = acetato = 4,90; alcool = 3,85; alcool iniziale = 3,89	—
	Rami		—	—	—	—	—	—
	Fiori		—	—	—	—	—	—

	Resa ‰	Densità	Potere rot. (αd)	Indice rifr. (Nd)	N° di saponificazione — Essenza genuina	Acetilata
Foglie	21	(a 24°) 0,8529 (a 15°) 0,8692	(a 23°) + 41°,45	—	7 = acetato = 2.45 alcool = 1,93 alcool iniziale = 1.94	24.8 Etere % 8,50
Rami	21,5	(a 21°,5) 0.8432 (a 15°) 0.8484	+ 27°,06	—	9 = acetato = 3.15 alcool = 2,48 alcool iniziale = 2,49	24,3 Etere % 8,50
Fiori	44	(a 21°,5) 0,8494 (a 15°) 0,8545	(a 25°) + 43°,42	—	8 = acetato = 2.80 alcool = 2,20 alcool iniziale = 2,21	28,5 Etere % 10
Foglie . . . . . ,	20	(a 24°) 0,8412 (a 15°) 0,8484	(a 28°) + 28°,76	—	9,65 = acet. = 3,5 alcool = 2,62 alcool iniziale = 2,65	—
Rami	10	(a 24°) 0,8369 (a 15°) 0,8441	(a 28°) + 24°,49	—	8 = acetato = 2.8 alcool = 2,2 alcool iniziale = 2,21	—
Fiori	40	(a 24°) 0,8445 (a 15°) 0,8517	(a 28°) + 25°,26	—	8 = acetato = 2.8 alcool = 2,2 alcool iniziale = ,221	—

CONCLUSIONI.

Nel quadro precedente si sono raccolti i risultati delle determinazioni delle costanti fisiche e chimiche fatte sulle diverse essenze. Di questo quadro ci siamo giovati per fare dei confronti, e tirare delle deduzioni che andremo esponendo più sotto. Esse valgono a stabilire i rapporti fra alcuni fenomeni fisiologici e chimici che avvengono nelle piante, alcuni dei quali furono già messi in chiaro dallo studio che eminenti chimici hanno fatto su altri generi di essenze.

Formazione e distribuzione nella essenza nella pianta

Come si nota per la essenza dell'Orto Botanico, nella pianta ancor giovine essa esiste abbondante; la proporzione però, come risulta dal quadro, cresce sempre fino al periodo della fioritura; non si è avuto modo di stabilire esattamente se in seguito alla fioritura si abbia nelle foglie una diminuzione della essenza, se però si vuole confrontare la quantità assoluta dell'essenza ottenuta dai diversi organi del Bupleurum di Buggerro, raccolto nel periodo di fioritura non completo, e la quantità totale di essenza ottenuta dai diversi organi del Bupleurum di Laooni, raccolto nel periodo di completa fioratura, si può dedurre facilmente una diminuzione della quantità totale della essenza in quest'ultimo stadio della vegetazione.

Ciò coinciderebbe coi risultati ottenuti da Charabot e Laloue in uno studio sull'olio essenziale della Arthemisia Absintium. Perciò secondo questi risultati, l'essenza si forma attivamente fino alla fioritura; in seguito, quando il fiore compie le sue funzioni si vede sparire una quantita notevole di essenza; questa essenza è consumata durante il periodo della fecondazione.

Non è improbabile che si continuino a formare nella pianta dei composti odoranti, ma quello ohe si può affermare è che il consumo la vince sulla produzione.

Si trova qui una conclusione che sarebbe d'accordo col compito fisiologico che si attribuisce agli olii essenziali, ritenuti come sostanze partecipanti alla spesa incontrata dall'organismo per assicurare la riproduzione della specie.

Riguardo ai diversi organi della pianta durante il periodo di fioritura, apparisce dal quadro, che i fiori sono quelli che contengono una percentuale maggiore di essenza, e ciò coincide perfettamente colle osservazioni di altri esperimentatori e sta in rapporto col compito fisiologico speciale che i fiori hanno nell'organismo vegetale.

I rami contengono una rilevante proporzione di essenza, ció che non parrebbe accordarsi colla funzione fisiologica di questi organi. Ma una interpetrazione di questo fatto si potrebbe trovare considerando il particolare stadio di sviluppo della pianta, quello cioè della completa fioritura, in cui una gran parte della essenza delle foglie e dalle sommità fiorali tende a ritirarsi e scendere nelle radici, affluendo più abbondantemente nei rami. Questa è però una semplice ipotesi che andrebbe confermata dalle esperienze.

In rapporto alla diversa località da cui proviene la pianta, si nota una percentuale maggiore di essenza nelle piante raccolte in altitudine (che raggiunge un massimo del 21 % nell'essenza delle foglie, e del 45 % nell'essenza dei fiori del Bupleurum proveniente da Buggerru, del 20 % e del 40 % in quello di Laconi) rispetto a quello dell'Orto Botanico raccolto nel medesimo periodo; ciò starebbe in rapporto col fatto già sperimentato, che essendo dotate di una struttura speciale, le piante di montagna sono adatte ad una funzione clorofilliana più intensa.

Variazione delle costanti fisiche nelle diverse essenze

Densità. — Quello che si nota per la densità dell'essenza nei diversi periodi di sviluppo della pianta, coincide con quello già notato per quantità di olio essenziale contenuto in questi diversi periodi. Così per l'essenza dell'Orto Botanico che precedentemente all'inizio della fioritura ha una densità minima di 0,8317 a 15°, questa va man mano crescendo per raggiungere un massimo di 0.8359 pure a 15°, nell'inizio della fioratura, quantunque in seguito tale valore decresca, restando però sempre superiore alla densità minima iniziale.

Pei diversi organi della pianta si conclude che l'essenza delle foglie ha una densità più debole dell'essenza estratta dalle infiorescenze.

Per le piante di diversa località si nota una maggiore densità nel Bupleurum di Buggerru cresciuto in altitudine in confronto di quello dell'Orto Botanico, coltivato a pochi metri sul livello del mare.

Potere rotatorio e indice di rifrazione. — Tanto il potere rotatorio. quanto l'indice di rifrazione subiscono nei diversi periodi di sviluppo della pianta, la variazione già notata per la densità; vale a dire, vanno crescendo sino a l'inizio della fioritura, quindi lentamente decrescendo nei periodi successivi. Inoltre l'essenza estratta dalle foglie ha un potere rotatorio minore di quella estratta dalle infiorescenze, come si nota per il Bupleurum di Laconi. Questo risultato coinciderebbe con quello ottenuto da altri sperimentatori sulla essenza di menta piperita.

Riguardo alla provenienza, si osserva un potere rotatorio massimo sull'essenza dell'Orto Botanico. ed un Pot. Rot. minore per altre essenze.

Possiamo quindi fin da ora fissare bene questa circostanza, che tanto nei diversi organi di una stessa pianta, quanto nelle piante di diversa località, l'essenza di diversi organi di densità minore ha invece un potere rotatorio maggiore; vedremo in seguito in che rapporto stanno queste variazioni con altre variazioni d'altro ordine.

Variazioni delle costanti chimiche. — Come si è fatto notare, l'essenza non contiene acidi liberi insolubili o poco solubili in acqua, non fu quindi possibile confermare la conclusione dedotta da Charabot che l'acidità diminuisce a misura che si sviluppa la parte delle piante considerate. Non possiamo neanche stabilire se realmente l'essenza si arricchisca in etere sino al momento della completa fioritura. e se in seguito diminuisca la proporzione d'etere.

Ciò che si può concludere è che il contenuto in etere è maggiore nelle foglie che nei fiori, mentre il contenuto in alcool libero è maggiore nei fiori.

Questa conclusione sta in rapporto col fatto ormai accertato che le sedi di eterificazione delle essenze sono gli organi verdi delle piante che agiscono. come hanno constatato Charabot e Herbert, sotto l'influenza di un agente particolare che potrebbe essere una diastasi ad azione reversibile.

Come Charabot ha dimostrato per la menta piperita. durante la formazione delle parti verdi l'essenza si eterifica nelle foglie perchè anche qui l'eterificazione si manifesta come una conse, guenza della clorovaporizzazione.

Quando poi si formano le sommità che portano i fiori, una certa quantità vi si accumula e si idrata.

Queste conclusioni concordano perfettamente con le osservazioni fisiologiche di Curtel, cioè: a misura che il fiore si sviluppa le funzioni della foglia spariscono in esso, l'assimilazione si affievolisce o si annulla, la traspirazione diventa minore, le reazioni interne cambiano natura. e si manifesta l'energia delle ossidazioni interne.

L'altitudine. come influisce sulla funzione clorofilliana. così ha una particolare influenza sulla formazione degli eteri, per cui ad una pianta raccolta in regioni elevate corrisponde una essenza più ricca in etere, come si rileva nell'essenza di Monteponi. che in confronto di quella dell'Orto Botanico ha una percentuale di etere molto notevole.

Oltre l'altitudine. l'eterificazione subisce anche l'influenza d'un altro fattore importante. che a prima vista farebbe credere inesatta la nostra conclusione; questo fattore è lo stato igrometrico dell'aria. Esso ha una grande influenza nella funzione clorofilliana da una parte. e nella eterificazione degli alcooli dall'altra; e dalle esperienze condotte dai vari chimici è risultato nettamente che l'aria secca favorisce la formazione degli eteri nello stesso tempo che rende i vegetali più atti alle funzioni clorofilliane.

Questo spiega perchè l'essenza di Laconi ha un numero di etere inferiore a quella di Monteponi, nonostante la maggior altitudine, a causa probabilmente della ricchezza d'acqua di cui godono le campagne di Laconi.

Vediamo ora come si modifica il contenuto in etere col modificarsi delle costanti fisiche nelle diverse essenze.

Ad un maggior contenuto in etere nell'essenza di Monteponi corrisponde una densità maggiore, mentre per un contenuto in etere più basso, nell'essenza dell'Orto Botanico, si ha un peso specifico inferiore. Questa circostanza può spiegarsi col fatto che l'etere possiede un p. sp. maggiore come risulta dalie osservazioni

fatte sulle ultime frazioni della essenza distillata frazionatamente, dove dall'indice di sap. risulta che si accumula l'etere.

Queste frazioni hanno tutte una densità molto elevata in confronto delle prime frazioni, dove l'idrocarburo è quasi esente da eteri.

Il contenuto in etere varia in senso inverso col potere rotatorio. Così per l'essenza dell'Orto Botanico, per la quale si è avuto un contenuto in etere minimo, si ha il massimo potere rotatorio, mentre l'essenza di Monteponi che possiede un numero di etere molto elevato, ruota meno fortemente il piano della luce polarizzata.

A questo fatto si dà una facile spiegazione, considerando che l'etere ha un potere rotatorio debolissimo, come fu dimostrato con una apposita esperienza sul residuo della distillazione frazionata.

Riassumendo dunque, la prima parte di questo studio, ci ha condotto alle seguenti conclusioni:

1. La quantità dell'essenza cresce collo sviluppare della pianta; è durante il periodo di avanzata e completa fioritura nei fiori maggiore che nelle foglie, ed è nello stesso periodo di fioritura maggiore nelle piante crescenti in altitudine;

2. La densità, il potere rotatorio e l'indice di rifrazione vanno crescendo collo sviluppo della pianta, raggiungono un limite massimo all'inizio della fioritura, e poi decrescono;

3. Il contenuto in etere col progredire della fioritura diminuisce nelle foglie ed è maggiore nelle piante che crescono in luoghi più elevati; inoltre aumenta in proporzione nelle foglie e diminuisce nei fiori, finalmente diminuisce col crescere dello stato igrometrico della regione.

4. Il potere rotatorio varia inversamente a questo contenuto in etere;

5. La densità varia direttamente col contenuto in etere;

6. Il contenuto in alcool libero è maggiore nei fiori, minore nelle foglie, nelle quali col progredire della fioritura aumenta rispetto alla quantità dell'alcool combinato.

Cagliari, Istituto di Chimica Generale R. Università

Sul boro colloidale

Nota di F. AGENO ed E. BARZETTI.

(Giunta il 10 agosto 1910).

I primi accenni all'esistenza di soluzioni colloidali pare che si riferiscano appunto al boro colloidale. Davy nel 1809 fondendo acido borico con potassio metallico per ottenere il boro, notò che durante il lavaggio, man mano che venivano eliminati i sali potassici, il boro passava in soluzione con color giallo tendente leggermente al verde. Un'osservazione identica fu fatta da Wöhler e S. Claire Deville nel 1858: e, secondo Berzelius anche Thénard e Gay-Lussac notarono già nel 1825 l'identico fenomeno che essi ammisero fosse dovuto alla presenza di alcali, sebbene il boro sia insolubile in questi ultimi.

La formazione dell'idrosol di boro pare adunque un fenomeno di dispersione meccanico-chimica, dovuto cioè all'attacco della sostanza in istato di finissima suddivisione mediante appropriato solvente. in questo caso alcali. Si forma così io ione che per successivo lavaggio passa ad idrosol. Il lavaggio serve a diminuire la concentrazione di tale ione sino al limite di formazione dell'idrosol.

Un secondo metodo per ottenere sempre per via meccanico-chimica l'idrosol di molti elementi fra cui del boro. venne sommariamente indicato da Küzel (Verfahren zur Herstellung kolloider Elemente: Oesterr-Patent. K 12 p 2753/06. 1906).

La sostanza finamente polverizzata viene sottoposta per lungo tempo, alternativamente riscaldando e agitando fortemente all'azione di soluzioni diluite di solventi di carattere acido o basico. L'azione meccanica e chimica ha qui per iscopo di aumentare la concentrazione dello ione che forma l'idrosol.

Noi abbiamo ottenuto soluzioni colloidali di boro. discretamente concentrate, e con tutta facilità preparando il boro amorfo col metodo di Goldschmidt: in sostanza quindi col metodo analogo a quello seguito da Davy. Una mescolanza intima di anidride borica (tre parti) e magnesio metallico in polvere (una parte) in crogiuolo di terra refrattaria vien riscaldata al rosso. in un fornello a gas. La reazione si inizia allora con violenza e la temperatura sale al

calor bianco. La massa fusa è costituita da un miscuglio di boro amorfo, borato e boruro di magnesio, ossido di magnesio e anidride borica. Ridotta in polvere si tratta a caldo con grande eccesso di acqua acidulata con acido cloridrico, e dopo decantazione con acido cloridrico concentrato all'ebullizione per eliminare il magnesio. Si riprende con acqua distillata e dopo cinque o sei decantazioni il boro passa in soluzione.

Le soluzioni così ottenute sono discretamente concentrate ed assai stabili tanto che si possono mantenere per dei mesi. Il loro colore è bruno rossastro. La loro natura colloide è messa in rilievo dai fatti seguenti:

Esse presentano con tutta evidenza il fenomeno di Tyndall.

Circa 300 cc. di una di queste soluzioni furono elettrolizzati fra due elettrodi di platino (5×4) distanti pochi centimetri con una differenza di potenziale di 220 volts. La resistenza era grandissima giacchè un galvanometro in serie indicava il passaggio di $^1/_{10}$ di ampére. Dopo circa un'ora l'elettrodo positivo si ricoprì completamente di un leggero strato di boro amorfo, mentre il negativo rimase perfettamente terso. Il boro colloidale è perciò elettricamente negativo.

L'acqua ossigenata vien decomposta dal boro colloidale, ma contemporaneameute questo si ossida ad acido borico.

Debo i tracce di elettroliti, bastano per precipitarlo completamente dalla soluzione in breve tempo.

Pisa, Istituto di Chimica generale dell'Università, novembre 1909.

I fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari.

I. — Miscele ternarie isomorfe con una lacuna di miscibilità.

Memoria di N. PARRAVANO e G. SIROVICH

Schreinemakers [1] ha studiato i sistemi ternari con cristalli misti binari, ed i sistemi ternari con miscibilità completa allo stato solido; perciò manca ancora la trattazione generale dei sistemi ternari con lacune di miscibilità allo stato solido e allo stato liquido.

Ostwald nel suo Trattato di Chimica Generale [2] ha discusso alcuni equilibri fra solidi e liquidi non miscibili, ma poco si è occupato dei fenomeni di cristallizzazione nei casi di parziale miscibilità. Jànecke [3] recentemente ha trattato casi limiti nei quali i sistemi binari che costituiscono il ternario presentano lacune di miscibilità solide e liquide che si estendono nel ternario. Però la trattazione di Jànecke, anche limitata ai casi speciali da lui considerati, presenta vari difetti: anzitutto l'autore afferma senza dimostrare, e questo toglie proprietà all'esposizione, e in secondo luogo le sue considerazioni presentano lacune ed inesattezze specie per quel che riguarda i fenomeni della cristallizzazione, come ce se ne potrà avvedere leggendo quanto andremo ad esporre.

Per questo noi abbiamo intrapreso lo studio teorico generale dell'andamento della solidificazione nei sistemi ternari isomorfi quando compaiono lacune di miscibilità sia allo stato solido che allo stato liquido.

In questa prima memoria ci occupiamo del primo tipo possibile di sistemi ternari isomorfi con una lacuna di miscibilità allo stato solido. In memorie successivo verremo sviluppando tutto il vasto e complesso tema che ci siamo proposto.

Prendiamo a considerare sopra il triangolo delle concentrazioni due superficie ζ [4], una che dà i valori di ζ per tutti i miscu-

(1) Z. Phys. Ch., *50*, 169 (1905); id. *51*, 547 (1905); *52*, 513 (1905).

(2) Volume II, 2.

(3) Z. Phys. Ch., *67*, 641 (1909) — Metallurgie, *7*, 510 (1910).

(4) Van Rijn van Alkamade, Zeit. Phys. Ch., *11*, 289 (1893): Roozeboom, id., *12*, 359 (1893).

gli allo stato liquido, e un'altra per tutti i miscugli allo stato solido: la prima l'indicheremo con ζ_l, la seconda con ζ_s.

Quando non si presentano lacune di miscibilità, le superficie ζ sono in ogni punto concave, e volgono la concavità costantemente verso l'alto; col variare della temperatura esse modificano forma e posizione, mantenendosi però sempre concave. Siccome la fusione avviene con assorbimento di calore, l'entropia del liquido η_l è maggiore di quella del solido η_s, e quindi col crescere della temperatura, dovendo essere soddisfatte le relazioni [1]

$$\frac{d\zeta_s}{dt} = -\eta_s \qquad e \qquad \frac{d\zeta_l}{dt} = -\eta_l$$

le due superficie si abbassano, ma ogni punto della superficie ζ_l si abbassa più del corrispondente della superficie ζ_s, in maniera che in definitiva tutta la superficie ζ_l si viene a trovare al di sotto della ζ_s. In queste condizioni non sono possibili in equilibrio stabile altro che miscugli liquidi. Se invece si abbassa la temperatura, le due superficie si spostano fino a che in un certo punto la superficie ζ_s viene a trovarsi completamente al di sotto della ζ_l, e allora non sono più possibili in equilibrio stabile altro che miscugli solidi.

Fra queste temperature estreme le due superficie si tagliano scambievolmente, e allora in un dato campo occupa la posizione più alta la superficie ζ_l, mentre in un altro la superficie ζ_s; le due superficie ammettono così una serie di piani tangenti comuni, i quali toccano la superficie ζ_l lungo tutta una linea (linea di liquido), e la ζ_s lungo un'altra linea (linea di solido). La zona compresa fra queste due linee è la zona dei miscugli eterogenei: ogni miscuglio entro di essa si scinde in un liquido e un solido.

Questa zona dei miscugli eterogenei, che può eventualmente essere costituita di più rami, può considerarsi generata da un piano che, mantenendosi costantemente tangente alle due superficie ζ, ruota inviluppando una superficie rigata le cui direttrici sono la linea di liquido e la linea di solido. Le proiezioni delle generatrici sul triangolo delle concentrazioni determinano, con le intersezioni delle proiezioni della linea di liquido e di solido, le com-

(1) Schreinemakers, Z. Phys. Ch, *50*, 171 (1905).

posizioni dei solidi e dei liquidi in equilibrio. Tali intersesioni si dicono punti coniugati, e la retta che le determina si chiama retta di coniugazione.

Nella *fig.* 1 (¹) sono disegnate le due superficie ζ_l e ζ_s incrocientisi; essa vale perciò per una temperatura superiore a quella di fusione d C e inferiore a quella di fusione di A e di B. Nella zona $ABda$ la posizione più bassa è occupata dalla superficie ζ_s, e quindi i miscugli di questo campo a quella temperatura esistono stabilmente solo alla stato solido; nella zona Cbc la posizione più bassa è occupata dalla superficie ζ_l e i miscugli del campo Cbc

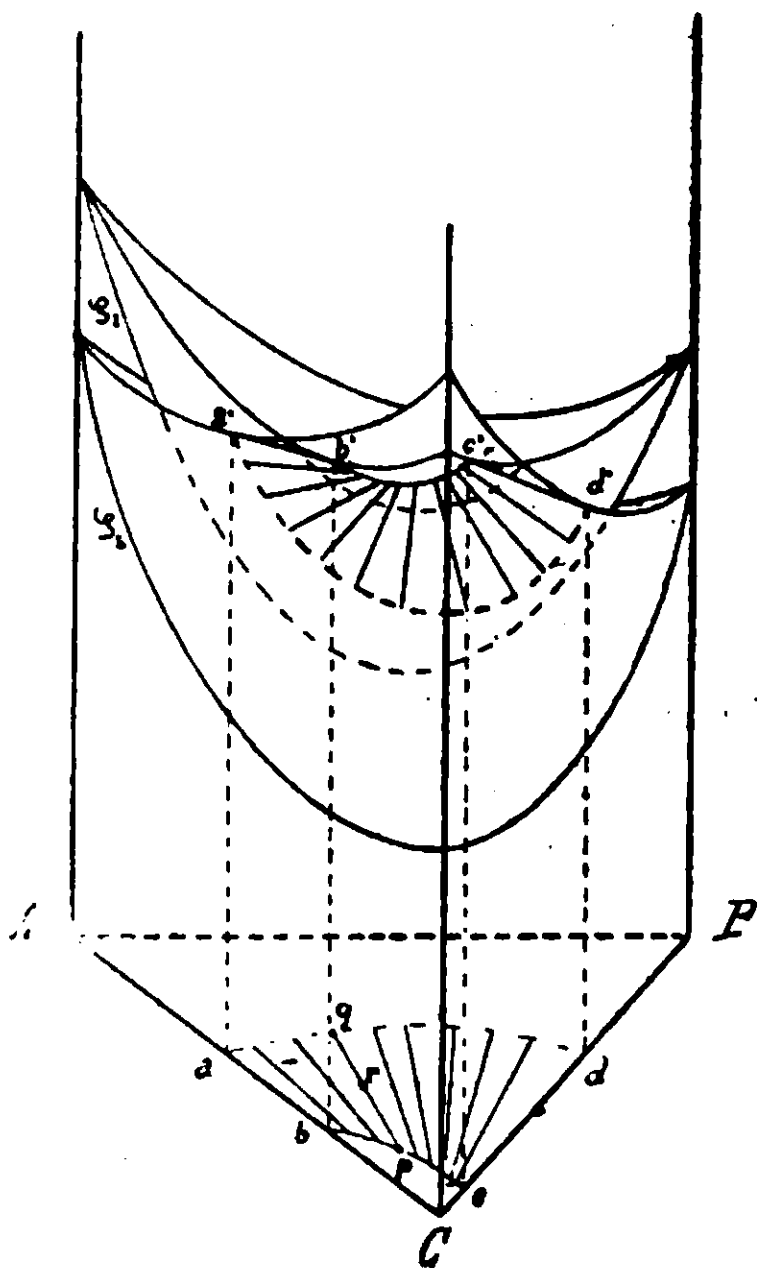



Fig. 1

esistono solo allo stato liquido; infine nella zona *abcd* la posizione più bassa è occupata dalla superfice rigata generata dal piano che si muove mantenendosi tangente alle due superficie ζ. e perciò un

(¹) Chiameremo sempre con lettere con apici i punti nello spazio, e con lettere senza apici le proiezioni di questi punti sul triangolo delle concentrazioni. Le curve di intersezione delle superficie ζ_l e ζ_s con i piani ζ AB, ζ AC, ζ BC, le chiameremo rispettivamente ζ_l (AB), ζ_s (AB), ζ_l (AC), ζ_s (AC), ζ_l (BC), ζ_s (BC). La proiezione della linea di liquido sul triangolo delle concentrazioni la segneremo sempre continua, e la proiezione della linea di solido sempre tratteggiata. Ammetteremo sempre che B abbia il punto di fusione più basso, B il più alto, e A intermedio fra i due.

miscuglio r compreso in questo campo si scinde nel liquido p e nel cristallo misto q, dati l'uno e l'altro dalla intersezione della proiezione delle linee di liquido $b'c'$ e di solido $a'd'$ con la generatrice passante per r'.

Le proiezioni delle linee di liquido e di solido sul triangolo delle concentrazioni in seguito le chiameremo senz'altro linea di liquido e linea di solido, quando ciò non possa generare equivoco.

Vediamo ora quel che succede quando si presenta una lacuna di miscibilità allo stato solido.

Per fare il caso più generale supponiamo che la lacuna non si estenda fino a toccare i lati del prisma concentrazione-potenziale; vedremo poi quando questo non è, ossia quando la lacuna raggiunge i lati, come si modificano le considerazioni che stiamo per fare.

Quando i tre componenti non sono miscibili in tutti i rapporti allo stato solido, la superfice ζ_s non si presenta costantemente concava; allora, fra i piani inviluppanti tale superficie ne esistono di quelli che non toccano la superficie in un sol punto, ma che, pur sempre mantenendosi al di sotto di essa, la toccano in due punti (punti coniugati). Se si congiungono questi punti si ottiene una superficie rigata che tocca la ζ_s lungo una linea, detta da Schreinemakers linea binodale, e che nel nostro caso è una linea chiusa determinante il campo in cui i tre componenti non sono miscibili. Questa superficie la possiamo al solito considerare generata da un piano che si muova sempre toccando la superficie ζ_s in due punti, i quali vanno via via descrivendo la linea binodale.

Dovendo tale linea esser chiusa, perchè noi ammettiamo che la lacuna di miscibilità non interessi i sistemi binari, col ruotare del piano i punti coniugati debbono andare a mano a mano avvicinandosi sia da una parte che dall'altra, a seconda che il piano ruoti in un senso o in senso inverso, e ciò fino a coincidere in due punti distinti che diremo punti limiti. Questi dividono la linea binodale in due parti le quali, con le rispettive intersezioni con le linee di coniugazione danno i punti fra loro coniugati. Nella fig. 2 è segnata la superficie ζ_s nell'ipotesi che i tre componenti presentino una lacuna di miscibilità: la linea binodale è la linea $k'h'$, e la sua proiezione sul triangolo delle concentrazioni (che quando non è possibile equivoco chiameremo pure linea binodale) determina il campo in cui si pre-

senta la lacuna. Un miscuglio di composizione r si scinde a quella temperatura nel cristallo misto p e nel suo coniugato q. I punti k e h danno le composizioni dei cristalli misti limiti.

La superficie rigata che limita al di sotto la lacuna di miscibilità è inviluppata dagli stessi piani che inviluppano la ζ_s lungo la lacuna stessa; perciò nella zona di non miscibilità il considerare i piani tangenti all'una equivale a considerare i piani tangenti all'altra.

Per quel che diremo in seguito dobbiamo prendere a considerare una superficie costituita dalla superfice rigata suddetta —

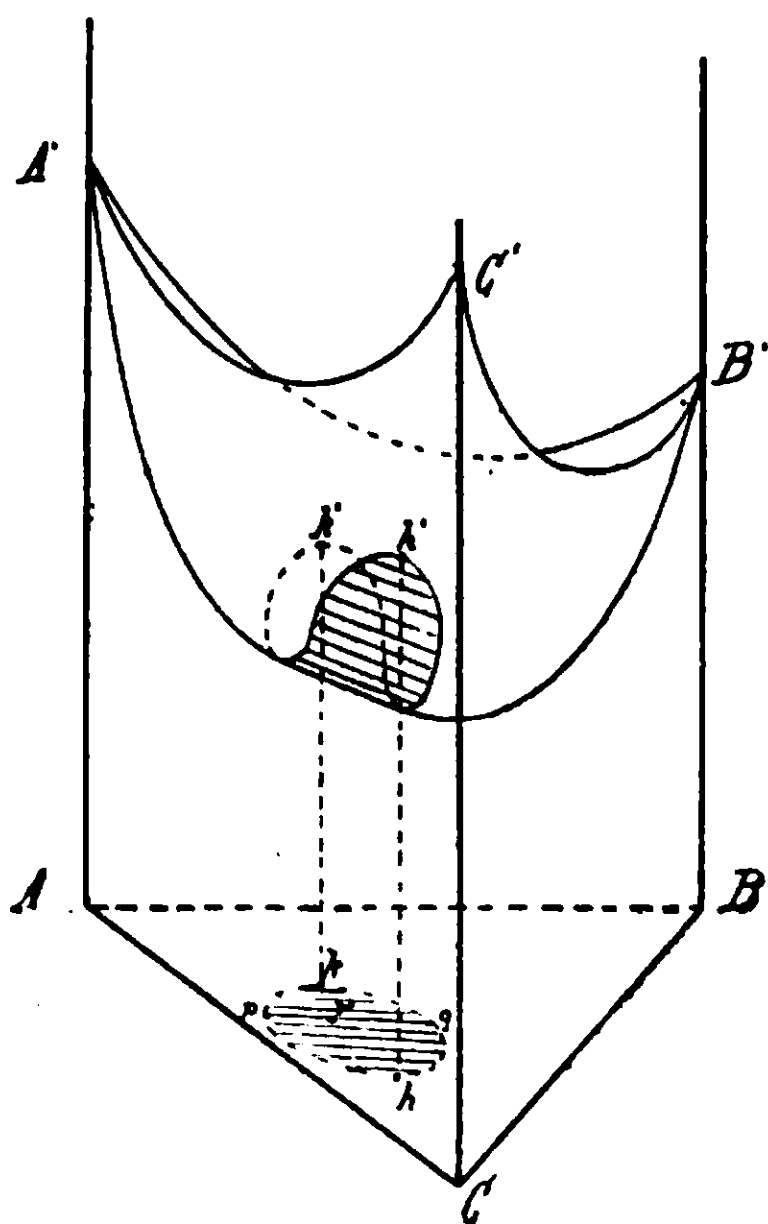



Fig. 2

intendendo estese le generatrici fino alla faccie delimitanti il prisma concentrazione-potenziale - e dai piani, che diremo piani limiti, tangenti nei punti k' e h' e che naturalmente ad essa si raccordano. Tale superficie, che chiameremo binodale, giace costantemente e tutta al di sotto della ζ_s, e col variare della temperatura modifica la sua posizione e la sua forma in relazione alla posizione e alla forma che assume la ζ_s.

Perchè la nostra trattazione riesca il più che possibile ordinata e completa, stabiliamo anche noi, come ha fatto Schreine-

makers, per il caso in cui non si presentano lacune di miscibilità, una divisione fondata sui diversi tipi che possono presentarsi nei tre sistemi binari componenti il ternario preso a considerare.

In ogni sistema binario possono presentarsi tre casi:

1. i punti di solidificazione di tutti i miscugli si trovano fra i punti di solidificazione dei componenti;

2. la curva continua di solidificazione presenta un massimo;

3. la curva continua di solidificazione presenta un minimo.

van Laar [1] ritiene poco probabile la comparsa di un massimo sulla curva di fusione di un sistema binario con completa miscibilità allo stato solido; però siccome lo stesso van Laar non lo esclude in modo assoluto, e, ancora più Schreinemakers lo prende in considerazione nella discussione dei sistemi ternari con miscibilità completa, noi seguiremo quest'ultimo e includeremo anche il massimo nella nostra trattazione. D'altra parte sembra non sia assolutamente vero che manchino esempi di massimi verificati sperimentalmente: Adriani [2] già da tempo ha constatata la presenza del massimo nel diagramma di stato di d. e l. carvossima, e recentemente von Hevesy [3] ne ha trovati due nel diagramma di fusione di KOH + RbOH. Noi perciò nella nostra discussione, che vuol essere generale e completa, ammetteremo anche questa possibilità: solo non daremo ai casi di massimo lo sviluppo che daremo ai casi di minimo, in maniera che, se anche in seguito si venisse ad escludere il massimo, ben poco ci sarebbe da togliere a quel che verremo ad esporre.

Combinando quindi assieme i tre casi sopra indicati si ottengono vari tipi. Chiamando ognuno di questi con i numeri indicanti i casi a cui appartengono i sistemi binari, si hanno i tipi seguenti: tipo 1,1,1; tipo 1,1,2; tipo 1,1,3; tipo 1,3,3; tipo 1,2,2; tipo 1,2,3; tipo 3,3,3; tipo 2,2,2; tipo 2,3,3; tipo 2,2,3.

---

(1) I lavori di van Laar a cui ci riferiamo comparvero fra il 1903 e il 1904 in Versl. K. Aked. v. Wet. Amsterdam, e in seguito sono stati pubblicati dall'autore sulla Zeit. f. Phys. Ch. La questione del massimo è fatta nel volume *63*, 236 (1908), e, a proposito di una critica ad un lavoro di Eggink, nel volume *64*, 272 (1908).

(2) Zeit. f. Phys. Ch. *33*, 453 (1900).

(3) Zeit. f. Phys. Ch. *73*, 667 (1910).

Tipo l-l-l.

Partiamo da una temperatura tanto bassa che non siano possibili altro che miscugli solidi; la superficie ζ_s giace allora completamente al di sotto della ζ_l. In questo caso si possono avere due equilibri di diversa specie: un miscuglio x non compreso nel campo della lacuna (fig. 3) può sussistere omogeneo allo stato solido, mentre il miscuglio y si scinde nei due p e q.

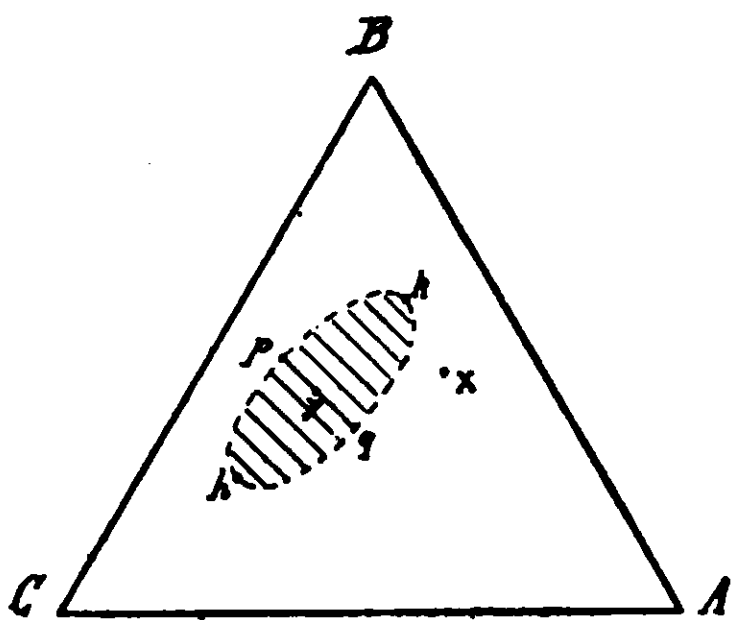



Fig. 3

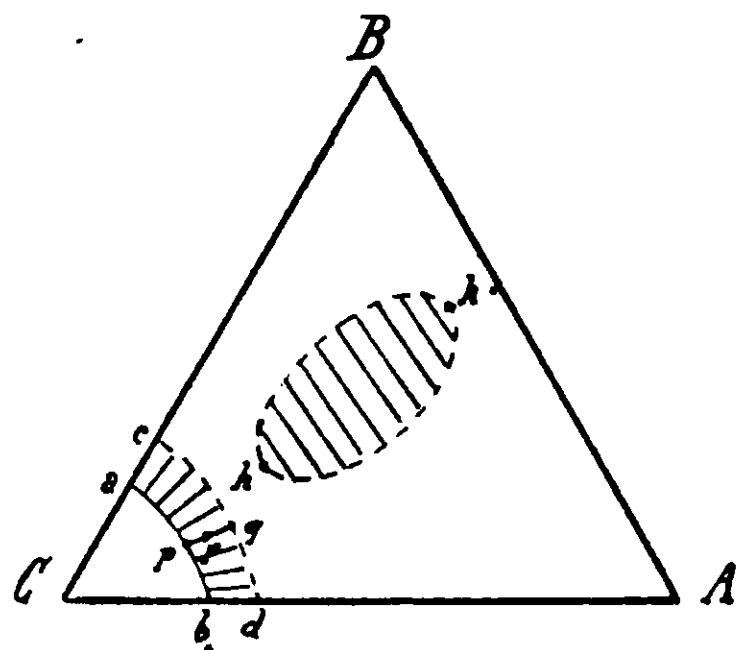



Fig. 4

Elevandosi la temperatura la lacuna può andare restringendosi fino a scomparire in un punto e la temperatura a cui questo avviene dicesi temperatura critica. In questo caso si avrebbe un punto critico superiore. Può allora avvenire che prima che la superficie ζ_l abbia toccata la ζ_s la lacuna di miscibilità sia di già scomparsa, e cosi evidentemente si ricade nei casi trattati da Schreinemakers. Si può anche ricadere in questi, quando, pur essendo passata al di sotto in una certa zona la superficie ζ_l, ed essendo già comparsa la linea di solido, la linea binodale si dilegui prima che la linea di solido la abbia raggiunta.

Ma la lacuna può presentare anche un punto critico inferiore. Pure allora si può ricadere nei casi di Schreinemakers, e cioè quando la lacuna compare allorchè con innalzamento di temperatura tutta la superficie ζ_l è già passata al di sotto della ζ_s e quando la lacuna compare allorchè non tutta la superficie ζ_l è passata al di sotto della ζ_s, ma essa si presenta nel campo ove non possono sussistere stabilmente solo dei solidi. Noi perciò ammettiamo che la lacuna esista prima che la ζ_l tocchi la ζ_s. e ammettiamo che essa si conservi finchè tutta la ζ_l sia passata al di sotto della ζ_s. Vedremo in seguito

come si modifichino le conclusioni a cui giungeremo, quando la linea binodale si riduca ad un punto corrispondente ad un punto critico superiore o ad un punto critico inferiore.

Innalzando la temperatura, la superficie ζ_l si va avvicinando alla ζ_s finchè al punto di fusione di C la tocca ivi; con ulteriore innalzamento le due superfice si intersecano, sicchè è possibile individuare la linea di solido e quella di liquido descritte dalla superficie di regola ottenuta tirando i piani tangenti comuni alle due superficie.

Nel triangolo delle concentrazioni (fig. 4) potremo distinguere quattro campi: quello di liquido che attornia C e si estende fino alla linea di liquido ab; quello dei miscugli eterogenei che si estende fra la linea di liquido ab e quella di solido cd; il campo di solido limitato dai lati CB, BA, AC e dalla linea di solido; in mezzo a quest'ultimo infine si trova il campo della lacuna di miscibilità delimitato dalla linea binodale.

Seguitando a far crescere la temperatura giunge un momento in cui la superficie ζ_l tocca la superficie binodale. Tale primo contatto può avvenire o su di un piano limite o sulla parte rigata di questa superficie.

Nel momento in cui tale contatto avviene la linea di solido, che con l'elevarsi della temperatura si va allontanando da C ed avvicinando alla linea binodale, va a toccare questa, e la tocca o in uno dei punti limite — se il primo contatto di ζ_l con la superficie binodale avviene in uno dei piani limite —, oppure in un altro punto, e questo si troverà su quella generatrice della superficie di lacuna che è toccata dalla ζ_l — se il primo contatto avviene sulla parte rigata —.

Supponiamo per ora che il primo contatto avvenga sul piano limite passante per h (fig. 4); da questo momento in poi, con ulteriore innalzamento della temperatura, la superficie ζ_l passerà sotto la superficie binodale, e quindi sarà possibile tirare un piano di comune tangenza alle due superficie. Essendo la superficie binodale una superficie rigata, tale piano la tocca lungo tutta una generatrice. Questa generatrice taglia la linea binodale in corrispondenza delle composizioni dei cristalli misti in equilibrio col liquido determinato dal punto di contatto del detto piano con la superficie ζ_l. Nel triangolo delle concentrazioni dovremo perciò distinguere

diversi equilibri (fig. 5), nel campo *Caob* sono possibili solo miscugli liquidi; nei campi *acmo* ed *ondb* si hanno miscugli eterogenei composti di un solido e di un liquido appartenenti rispettivamente alla linea di solido — che in questo caso si compone dei due rami *cm* ed *nd* — ed alla linea di liquido *aob*; nel campo del triangolo *omn* i miscugli compresivi si scindono in un liquido *o* e nei due cristalli misti coniugati *m* ed *n*; nel campo *mnk* sono solo possibili cristalli misti di composizione data dai punti coniugati della linea binodale, e nel campo *cBAdnkm* ogni miscuglio può solo sussistere allo stato solido.

Dunque in questo caso la superficie di regola formata dai piani tangenti comuni alla ζ_1 e alla ζ_s si scinde in due falde rac-

Fig. 5

cordate dal piano tangente ad ognuna di queste *o'm'n'*. Tale piano, tangente pure alla superficie binodale, trovandosi ad occupare una posizione che rimane al di sotto della superficie ζ_1, della superficie ζ_s, e della superficie binodale, rappresenta equilibri stabili, e insieme con le rette di contatto della superficie di regola e della superficie binodale individua il triangolo *omn*. Questo triangolo lo chiameremo con Schreinemakers il triangolo delle tre fasi.

Via via che la temperatura si innalza i punti *m'* ed *n'* vanno muovendosi verso *k'*, e lo raggiungono nel momento in cui la superficie ζ_1 tocca il piano limite passante per *k'*. Da questo momento in poi la trattazione non differisce da quella fatta da Schreinemakers nel primo caso da lui preso a considerare.

Riprendiamo a considerare la temperatura a cui vale la fig. 5, e fermiamoci ad esaminare un po' più da vicino i fenomeni che

avvengono quando ad un miscuglio dato si aggiunga uno dei componenti.

Prendiamo per esempio in esame il miscuglio y, ed aggiungendo ad esso quantità crescenti di C modifichiamone la composizione descrivendo la retta yC. Alla temperatura a cui vale la figura esso è omogeneo e solido. Giunto in r si scinde in due cristalli misti ben distinti: uno che con l'ulteriore aggiunta di C descrive il ramo rm della linea binodale, l'altro che descrive il ramo sn, essendo s il punto coniugato di r. Pervenuta la composizione in t possono solo coesistere i due cristalli misti m ed n; se si aggiunge ancora C, essi reagiscono con questo formando il liquido o. Quando la composizione del miscuglio è giunta in u, il cristallo misto n è scomparso del tutto. Allora una ulteriore aggiunta di C fa modificare la composizione del liquido e del cristallo misto rimasto; però il cristallo misto oltre a modificare la composizione va via via diminuendo di quantità, in maniera che quando la composizione totale del miscuglio è giunta in r è presente solo il liquido.

La linea yC, pur tagliando la linea binodale, può non tagliare il triangolo delle tre fasi, ed allora da un cristallo misto omogeneo, con l'aggiunta di C, prima si ottengono due cristalli misti, poi di nuovo un cristallo misto omogeneo, poi un cristallo misto in equilibrio con un liquido, ed infine un liquido.

Se invece essa non solo non attraversa il triangolo delle tre fasi, ma neanche il campo della lacuna di miscibilità, allora da un cristallo misto omogeneo con l'aggiunta di C si passa ad un cristallo misto in equilibrio con un liquido, ed in ultimo ad un liquido.

Altre trasformazioni si può immaginare che avvengano, quando ad un miscuglio si aggiunge un altro miscuglio, e per poterle esaminare basta congiungere con una retta i due punti che rappresentano le composizioni dei miscugli ed osservare i campi che attraversa un punto che si muove su di essa partendo dalla composizione di uno dei miscugli e giungendo alla composizione dell'altro.

Fenomeni di solidificazione. — Prendiamo ora a considerare, cosa che più ci interessa, i fenomeni di solidificazione dei miscugli ternari.

Per noi possono presentarsi due casi:

a) dalla massa fusa si separa un cristallo misto omogeneo;

b) dalla massa fusa si separano due cristalli ben distinti.

Distingueremo anche noi due specie di solidificazione: *la solidificazione di prima specie* che si presenta quando la velocità di trasformazione dei cristalli misti che si depositano è infinitamente piccola, e perciò il liquido si trova in equilibrio solo con i cristalli depositatisi per ultimi; *la solidificazione di seconda specie* che si presenta quando i cristalli misti depositatisi hanno una velocità di trasformazione infinitamente grande, e quindi cambiano continuamente di composizione col variare della temperatura.

In pratica la solidificazione non avviene nè nell'uno nè nell'altro modo, ma si mantiene tra l'uno e l'altro, avvicinandosi di più al primo, se essa avviene per raffredamento molto rapido, oppure al secondo, se avviene per raffreddamento molto lento. Altre circostanze possono anche influire nell'uno o nell'altro senso.

Solidificazione di prima specie. — Se la velocità di trasformazione dei cristalli misti è infinitamente piccola, abbiamo a che fare, come abbiamo detto, con solidificazione di prima specie. Supponiamo per ora di avere un liquido da cui si separi un solo cristallo misto; evidentemente questo liquido non interessa la lacuna di miscibilità, o, per meglio dire, la composizione di esso non perviene a far parte del triangolo delle tre fasi: la solidificazione perciò procede come se nel sistema non esistesse lacuna.

Prendiamo, per esempio, a considerare un miscuglio rappresentato dal punto r della fig. 6. Partiamo da una temperatura a cui il miscuglio è liquido: esso si mantiene tale finchè la linea di liquido non passa per il punto r, cioè finchè la fascia eterogenea, che con abbassamento di temperatura si muove da B verso C, non lo abbia raggiunto. Da questo momento incomincia la solidificazione. Supponiamo che si separi per primo un solido di composizione s. Abbassandosi la temperatura il liquido modifica la sua composizione mantenendosi sulla linea BrC (¹) e muovendosi nel senso delle freccie, nel mentre che i solidi separantisi si trovano sempre sui punti coniugati della linea di solido corrispondenti ai punti che va successivamente occupando la composizione del liquido. La tangente in ogni punto al cammino di solidificazione è la retta di coniugazione che dà la composizione del solido in equilibrio col liquido rappresentato dal punto considerato. Così, per esempio, le tangente al cammino BrC nel punto r è la retta

(¹) Vedi Schreinemakers - Z. Phys. Ch. *52* 521 (1905).

rs. Un altro liquido ternario qualsiasi che si trovi sulla linea *BrC* la percorrerà anch'esso fino a C, che è il componente a punto di solidificazione più basso.

Tutti i miscugli perc ò che non pervengono mai a far parte dei triangolo delle tre fasi hanno i loro cammini di solidificazione su curve, che partenti dal componente a punto di solidificazione più alto, giungono a quello a punto di solidificazione più basso.

Queste curve nel nostro caso formano due fasci distinti, fra i quali sono contenuti i cammini di solidificazione di quei liquidi che arrivano a far parte del triangolo di tre fasi.

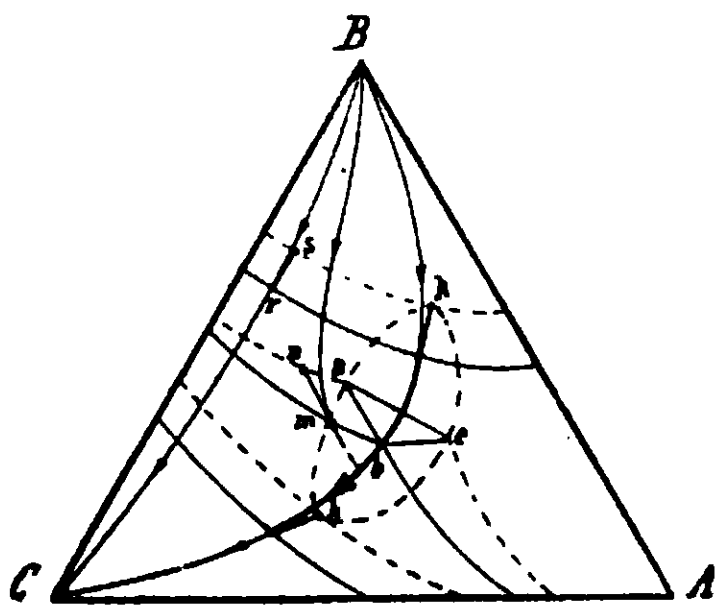



Fig. 6

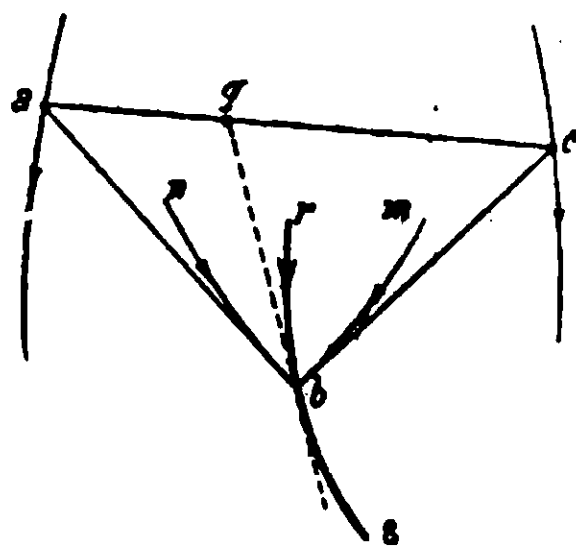



Fig. 7

Vediamo invece come si comporta un miscuglio *m*. Partiamo da una temperatura a cui esso è liquido: abbassandosi la temperatura si arriva ad un punto in cui la linea di liquido passa per esso, e comincia la solidificazione. Però, per il fatto che esso trovasi nei pressi della lacuna, la linea di coniugazione *n m* ha la sua direzione quasi parallela al lato *a b* del triangolo delle tre fasi, e quindi con ulteriore abbassamento di temperatura la composizione del liquido perviene sulla linea des ritta dal punto *b* di liquido di detto triangolo.

Ora fermiamo la nostra attenzione sui fenomeni che possono presentarsi quando un liquido è giunto ad avere la composizione *b*. Nella fig. 7 abbiamo disegnato ingrandito il triangolo delle tre fasi senza tracciare il triangolo delle concentrazioni che lo comprende.

Nell'istante immediatamente precedente a quello in cui il liquido viene ad avere la composizione *b*, esso separa un unico solido che sta sulla linea di solido ed è dato dal punto coniugato

di b, cioè il solido di composizione a. Nel miscuglio solidificantesi, — lo notiamo ora perchè lo ricorderemo in seguito — di questo solido esiste una quantità piccolissima, precisamente quella che si separa in quell'istante, e questo perchè noi ammettiamo che la cristallizzazione avvenga con velocità di trasformazione infinitamente piccola. Col successivo decrescere della temperatura il liquido b separa ancora un solido, ma questo è costituito dalle due fas a e c, perchè a quella temperatura non possono coesistere accanto al liquido b altro che i solidi ben distinti a e c.

Per ben comprendere i fenomeni che col successivo procedere della cristallizzazione possono verificarsi occorre qui fare alcune considerazioni. Abbiamo visto che, prendendo a studiare gli equilibri possibili quando compare un triangolo di tre fasi, si può giungere ad avere un miscuglio t (fig. 5) il quale si scinde nei due solidi m ed n, pur restando la sua composizione complessiva quella rappresentata da t. Se chiamiamo 1 la quantità di t presente, si forma la quantità $\frac{t\,n}{m\,n}$ di m. e la quantità $\frac{m\,t}{m\,n}$ di n. Il segmento mn non è altro che la continuazione della linea di solido: però i miscugli che vi sono compresi si scindono nei due solidi m ed n. Se un miscuglio percorre la linea di solido varia di composizione da c ad m, dove giunto incomincia a tracciare il segmento mn: diminuisce così la quantità di m e si forma sempre più n, finchè in n tutto m è scomparso, e infine, con ulteriore movimento, n si va trasformando in d.

Ripigliamo ora a considerare i fenomeni di cristallizzazione. Noi sappiamo che la tangente in un punto al cammino di solidificazione è la retta di coniugazione che col suo incontro con la linea di solido dà la composizione del solido separantesi in ogni istante. A questa conclusione Schreinemakers è giunto prendendo a studiare le rette di coniugazione; questo però vale in generale, e cioè, quando un liquido nel solidificare si muove lungo una linea, la composizione del solido che in un dato istante si separa giace sulla tangente alla linea percorsa dal liquido, condotta, questa tangente, per il punto che rappresenta la composizione del liquido stesso nell'istante considerato. Il solido può essere costituito di più fasi, ma questo nulla modifica. Per persuadersene basta pensare che il liquido, nell'istante in cui lo prendiamo in esame si

deve scindere in un solido ed in un liquido, le composizioni dei quali debbono trovarsi sulla retta passante per il punto che dà la composizione del liquido considerato; ma nel caso di una infinitamente piccola variazione di temperatura la composizione del nuovo liquido è infinitamente vicina a quella del liquido da cui esso si è generato, perchè le dne composizioni appartengono a due punti successivi della stessa curva, e quindi le composizioni del solido e del liquido originatisi appartengono anche alla tangente alla curva stessa.

Ora, quando un liquido è giunto ad avere la composizione *b*' esso, nel solidificare, percorre la linea *rbs* (fig. 7) e allora per avere la composizione del solido separantesi si deve da *b* tirare la tangente ad *rbs*. D'altra parte questa stessa composizione, essendo, come abbiamo detto, la linea *ac* la linea di solido, deve pure trovarsi sulla retta *ac*, e perciò il solido avrà la composizione *q*, ma consterà di due fasi *a* e c, e precisamente della quantità $dp\frac{qc}{ac}$ di *a*, e della quantità $dp\frac{aq}{ac}$ di *c* (con *dp* indichiamo la quantità infinitesima di *q*, in, peso, che si separa). Col procedere della solidificazione si compie quindi in ogni istante la reazione:

$$\text{liquido } b = \text{cristallo } a + \text{cristallo c.}$$

Se adunque la tangente alla linea percorsa dal liquido *b* si mantiene costantemente compresa fra le composizioni dei solidi separantisi *a* e *c*, il liquido che durante la solidificazione è pervenuto sulla linea descritta da *b* la percorre con continuità finchè i due solidi *a* e *c* non vengono a coincidere in *h* (fig. 6), punto limite della linea binodale. Da questo punto in poi la solidificazione non differisce da quella descritta per il caso in cui non vi è lacuna di miscibilità.

Riassumendo adunque si ha che dal punto *B* parte un fascio di linee di cristallizzazione le quali si dividono in tre gruppi, il primo che da *B* va direttamente a *C*, il secondo che partendo da *B* si porta sulla linea percorsa da *b*, il terzo che da *B* va di nuovo direttamente a *C*. Una sola linea del secondo gruppo segue il suo cammino come se la lacuna di miscibilità non esistesse, ed è la linea percorsa da tutti i miscugli che danno un solido di composizione *k* (fig. 6). Questi miscugli a partire da *k* percorrono la

linea descritta da *b*, dando successivamente tutti i cristalli coniugati appartenenti alla lacuna, finchè i solidi che si separano tornano in *h* ad essere omogenei. In seguito il cammino procede verso *C* come per tutte le altre linee.

Se segniamo nel triangolo delle concentrazioni i cammini descritti otteniamo una figura simile alla fig. 8, ove le freccio indicano il senso in cui la temperatura va abbassandosi durante la solidificazione.

I cammini di solidificazione possono però presentarsi ben diversi da quelli ora descritti. Non parliamo, si comprende, dei cammini di quei liquidi che non arrivano mai sul triangolo delle tre fasi, perchè per questi l'andamento della solidificazione oramai lo conosciamo, ma sempre invece dei cammini di quei liquidi che arrivano su detto triangolo.

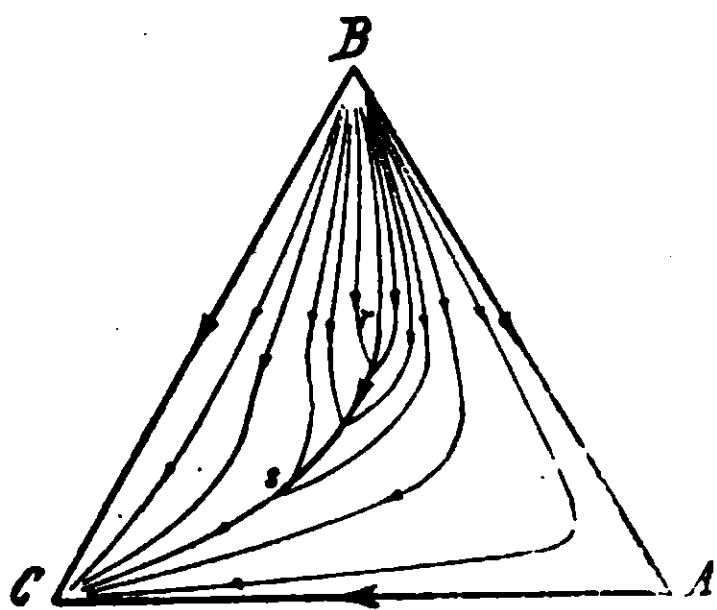



Fig. 8

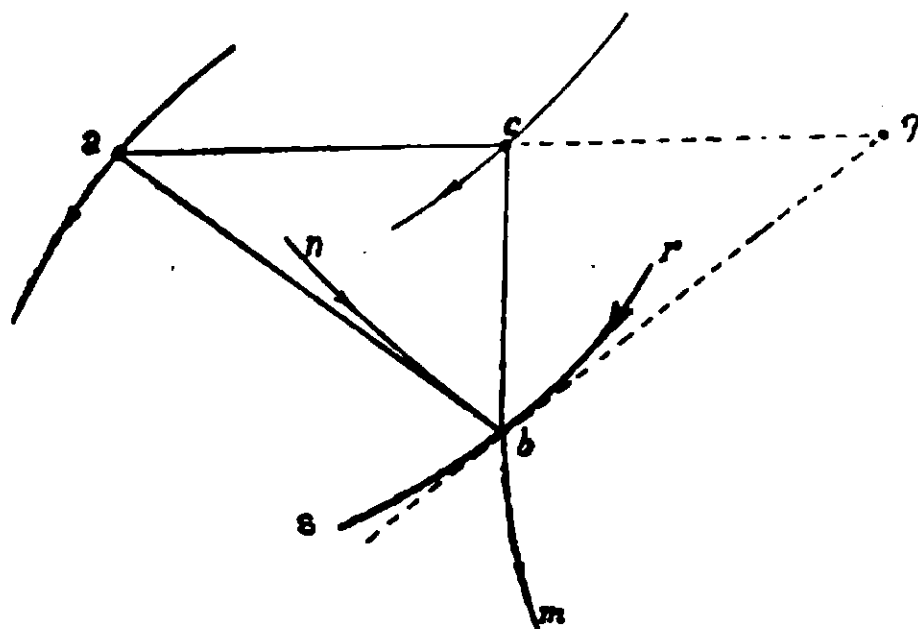



Fig. 9

Finora abbiamo fatta l'ipotesi che la tangente alla curva percorsa dal punto di liquido *b* si mantenga costantemente compresa fra *a* e c; può però presentarsi anche il caso della fig. 9, dove il punto *q* cade fuori del segmento *ac*. Le relazioni scritte valgono pure per questo caso: solo bisogna intendersi sul valore di esse. Dal liquido *b* deve separarsi un solido di composizione *q*, ma siccome la sua composizione deve trovarsi sulla retta *ac* ove i solidi si scindono nelle due fasi *a* e *c*. vuol dire che esso si dividerà in queste due fasi.

Le quantità di *a* e di *c* che si formano ci sono date anche questa volta dalle relazioni $dp \frac{qc}{ac}$ per *a*, e $dp \frac{aq}{ac}$ per c. Il coefficente di quest'ultima quantità è maggiore di uno, e questo

implica che il coefficente della prima sia negativo, cosa che del resto è confermata dal senso in cui viene preso il segmento *qc*.

Questo vuol dire che dal liquido non si separano due solidi *a* e *c*, ma che il solido *c* si forma a spese del solido *a*. La reazione quindi decorre in questo senso:

$$\text{liquido } b + \text{cristallo } a = \text{cristallo } c.$$

Essa non differisce dalla prima scritta altro che per le quantità dei corpi che si separano; prima la quantità di *a* era positiva, ora è negativa.

Ritornando dunque all'andamento della solidificazione si vede che quando un liquido è giunto ad avere la composizione *b*, con l'abbassarsi della temperatura esso viene a separare, come primo, un nuovo solido *c*; però la quantità che di questo si forma è tale che, dovendo in complesso le fasi solide separantisi avere la composizione *q*, deve scomparire del solido *a*.

Ora, nella cristallizzazione di prima specie, la quantità di *a* presente quando il liquido viene ad avere la composizione *b* è, come abbiamo detto, infinitamente piccola, e quindi nell'istante immediatamente successivo a quello in cui *a* si è formato, esso scompare per dar luogo a c. Da allora in poi, siccome nel miscuglio non è più presente solido *a*, la solidificazione procede separando una sola fase solida, e il liquido si allontana da *b* nella direzione *cb*.

Un liquido dunque che nella solidificazione percorre la linea *nb*, perviene sulla linea seguita dal punto *b* con un angolo *abq*, ed appena toccatala se ne allontana con un angolo *cbq* percorrendo la linea *bm*. Quando i punti *a* e *c* vanno a coincidere nel punto limite della linea binodale, il cammino di *b* termina, e un liquido giunto su di esso con un certo angolo se ne allontana con lo stesso angolo.

Il gruppo di cammini di solidificazione che si portano sulla linea percorsa dal punto *b* si presenta come in fig. 10: essi partono da *B*, giungono su questa linea e se ne allontanano con un angolo sempre minore. Questo gruppo al solito è compreso fra altri due i quali vanno direttamente da *B* a *C*.

Tutto questo, naturalmente, nell'ipotesi che la tangente alla linea descritta dal punto *b* (fig 9) rimanga costantemente a lato di c, e non venga mai ad occupare una posizione tra *a* a *c*. Può

darsi però il caso che la detta tangente si trovi prima a lato di c, indi venga compresa fra c ed a, ed infine che si ponga a lato di a.

Questo caso non differisce sostanzialmente dai precedenti, anzi è un caso più generale, e quelli trattati non ne sono che dei casi particolari. Lo studio di esso è così semplice che ci limitiamo ad indicare i cammini di solidificazione nella fig. 11 senza fermarci ulteriormente a discuterlo.

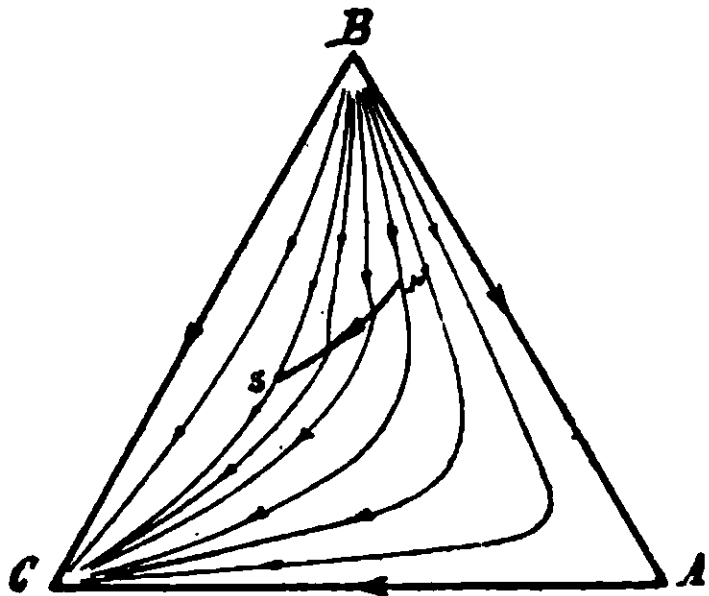



Fig. 10

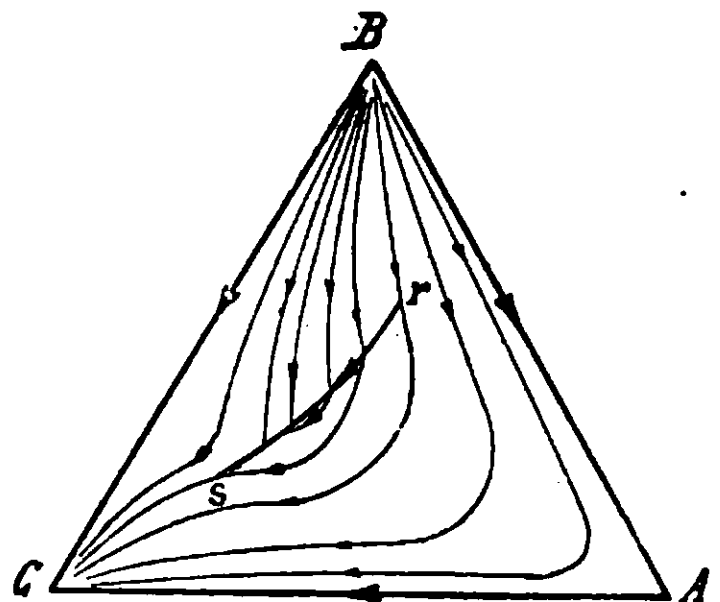



Fig. 11

Solidificazione di seconda specie. — Vediamo ora come procede la solidificazione se la velocità di trasformazione dei cristalli depositati è infinitamente grande, e cominciamo, al solito, a parlare di quei miscugli che non interessano mai il triangolo delle tre fasi. La cristallizzazione di questi miscugli è stata già studiata

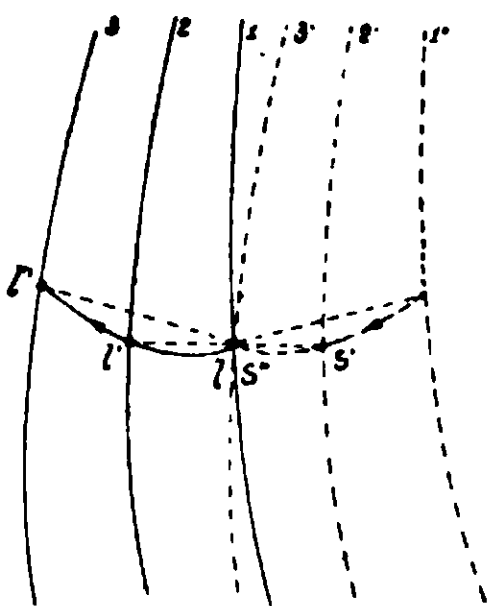



Fig. 12

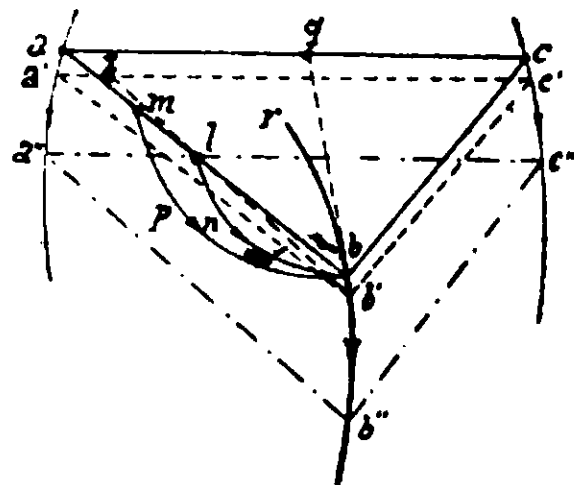



Fig. 13

da Schreinemakers; noi qui ne riproduciamo brevemente l'andamento per essere completi nella nostra esposizione.

Supponiamo che il punto l della fig. 12 ci rappresenti la composizione del miscuglio preso in esame. Esso si mantiene liquido finchè non viene toccato della linea di liquido che con abbassa-

mento di temperatura gli si va avvicinando. Appena avvenuto tale contatto comincia a separarsi il solido *s*, la composizione del quale è data dal punto coniugato di *l* appartenente alla linea di solido corrispondente. Abbassandosi la temperatura il punto *l* viene a trovarsi entro la zona eterogenea, sicchè il miscuglio deve constare di una parte liquida e di una solida, le composizioni delle quali son date rispettivamente da *l'* ed *s'*, se *l's'* è la retta di coniugazione passante per *l*, ed *l'* ed *s'* sono i punti di intersezione di questa retta con la linea di liquido e con quella di solido.

La solidifi azione avrà fine quando passerà per *l* la linea di solido, e quindi l'ultimo liquido di possibile esistenza sarà *l''*. Il cammino del liquido sarà quindi *ll'l''*, quello del solido *s s' s''*, ove *s''* coincide con *l*.

Da ogni punto del triangolo delle concentrazioni che rappresenta miscugli che non vengono mai a far parte del triangolo delle tre fasi, partono adunque due curve, una che dà il cammino del liquido e un'altra quello del solido in equilibrio: liquido e solido in equilibrio si trovano sopra una retta che passa per il punto che dà la composizione del miscuglio originario. Nella fig. 12 sono segnate con freccio le direzioni in cui si muovono le composizioni del liquido e del solido nel procedere della solidificazione.

Vediamo invece cosa succede se il miscuglio viene ad interessare il triangolo delle tre fasi, o, per meglio dire, se il triangolo delle tre fasi viene a comprendere il punto rappresentante la composizione del miscuglio considerato.

Supponiamo che il punto *l* (fig. 13) rappresenti la composiziono del nostro miscuglio. Partiamo al solito da una temperatura a cui il miscuglio è liquido; prima che il lato *a b* del triangolo delle tre fasi lo venga a toccare, la solidificazione procederà come si è detto avanti, cioè il liquido percorrerà la curva *l n b*. Quando *l* verrà a far parte del lato *a b* allora la composizione del liquido sarà *b*, e quella del solido in equilibrio sarà *a*, e questo è evidente, perchè il punto *l* deve sempre appartenere alla linea di coniuga zione sulla quale si trovano il liquido ed il solido in equilibrio in ogni istante. Ogni miscuglio perciò la composizione del quale trovasi sul lato *a b* deve, solidificando, dare origine a liquidi i quali, partendosi dal punto rappresentante il miscuglio stesso, percorrono

delle curve che vanno tutte a terminare in b; così il miscuglio m percorrerá la curva mpb.

Quando il miscuglio l viene a trovarsi sul lato del triangolo delle tre fasi si ha ancora equilibrio fra l'unico cristallo misto a ed il liquido b, e le quantità di a e di b presenti sono date rispettivamente dai due rapporti $\frac{lb}{ab}$ ed $\frac{al}{ab}$, assumendo per unità la quantità originaria di l. Per ulteriore abbassamento di temperatura compare la tersa fase c.

Distinguiamo anche qui il caso in cui la tangente alla curva descritta da b è compresa fra a e c, da quello in cui essa trovasi a lato di uno di questi.

Se la tangente è compresa fra a e c il solido separantesi nell'istante successivo a quello in cui il triangolo delle tre fasi occupa la posizione segnata nella fig. 13 ha la composizione q, ma, come sappiamo, consta delle due fasi a e c. Se diciamo dp la quantità infinitesima di q che si separa, le quantità di a e di c sono date rispettivamente da $dp \frac{qc}{ac}$ e $dp \frac{aq}{ac}$

Queste quantità sono date a meno di infinitesimi di ordine superiore, perchè, mentre il solido q si separa, il triangolo delle tre fasi viene ad occupare una nuova posizione infinitamente vicina, e quindi aq diventa $aq + dl$, e qc $qc + dl'$, in cui dl e dl' sono gli incrementi positivi o negativi subìti dai segmenti aq e qc nello spostamento.

La reazione che si compie è:

$$\text{liquido } b = \text{cristallo } a + \text{cristallo } c.$$

Sebbene questa reazione caratterizzi il modo come avviene il fenomeno, non è la principale trasformazione che si compie, perchè nello stesso tempo le singole fasi costituenti il miscuglio in via di solidificazione vanno tutte per diffusione variando continuamente di composizione ([1]).

Segnando esageratamente la posizione immediatamente successiva del triangolo di tre fasi con i punti $a'b'c'$, a equilibrio stabilito il solido presente non sarà q, ma x; naturalmente x consterà delle

([1]) Vedi Hüttner e Tammann, Zeit. f. Anorg. Ch., *44*, 132.

due fasi a', c', e si troverà sul punto di incontro della retta $b'l$ con la retta $a'c'$. Coll'abbassarsi della temperatura i punti a e c descrivono due linee le quali vanno via via avvicinandosi fino a coincidere in un punto limite della linea binodale (linea che, come sappiamo, col variare della temperatura varia di forma e di posizione). D'altra parte essi hanno preso origine contemporaneamente dall'altro punto limite della linea binodale, e perciò essi descrivono una linea chiusa che d'ora innanzi diremo linea di lacuna. Questa è divisa in due rami dai punti limiti, e in essa ad ogni punto di un ramo corrisponde nell'altro ramo un punto ad esso coniugato; la retta di coniugazione che li unisce non è altro che il lato ac di solido del triangolo di tre fasi che passa per i punti coniugati.

Se il punto l trovasi entro la linea di lacuna giungerà il momento in cui passerà per esso il lato di solido del triangolo di tre fasi, e allora la cristallizzazione sarà finita. Se nella fig. 13 indichiamo con a'' b'' c'' quest'ultima posizione del triangolo, b'' sarà la composizione del liquido ultimo che si può ottenere dal miscuglio l. Ogni miscuglio quindi, la composizione del quale trovasi su a'' c'', avrà b'' come ultimo liquido capace di esistenza.

Nel caso particolare del miscuglio l il cammino di solidificazione è dunque $lnbb''$, e lungo bb'' si separano due fasi solide. Se p è la quantità di l che trovasi presente, la quantità di a'' e di c'' che a cristallizzazione compiuta si troveranno nella massa sono rispettivamente $p \dfrac{lc''}{a''c''}$ e $p \dfrac{a''l}{a''c''}$.

Pur ammettendo che la tangente al cammino di b cada costantemente fra i punti a e c. un miscuglio l (fig. 14) può seguire un cammino di solidificazione diverso da quello descritto. Questo miscuglio si trova fuori della linea di lacuna, e quindi, a solidificazione compiuta, non può essere costituito di due fasi, ma di una sola; però d'altra parte, per la sua speciale posizione, in un certo momento esso viene ad interessare il triangolo delle tre fasi, e quindi si comprende che la sua solidificazione debba procedere diversamente da quella descritta per i miscugli che mai vengono toccati da detto triangolo.

Quando il lato ab è giunto a toccare l, il liquido ha già percorso, solidificando, la linea lnb, e di questo abbiamo già vista la ragione. Con ulteriore abbassamento di temperatura, il triangolo

assume, per esempio, la posizione $a'b'c'$; allora il miscuglio l trovasi nell'interno di esso, ed il solido in equilibrio col liquido b' consta delle due fasi a' e c'. Seguitando ad abbassarsi la temperatura, pur separandosi dal liquido costantemente due solidi a e c, siccome essi vanno continuamente variando la loro composizione, avviene che quando il triangolo delle tre fasi è arrivato ad occupare la posizione $a''b''c''$ il solido c è scomparso, e solo il solido a trovasi presente. Da questo momento in poi il miscuglio l non appartiene più al triangolo delle tre fasi; il liquido perciò abbandona la linea $bb'b''$ e la solidificazione continua nello stesso modo descritto per il primo caso trattato in questo capitolo, per aver termine quando la linea di solido passa per l. Il cammino di solidificazione percorso dal liquido sarà quindi $lnbb'b''l'$; lungo lnb si separa un solido omogeneo: lungo $bb'b''$ si separano invece due fasi distinte, e lungo $b''l'$ si separa nuovamente una sola fase.

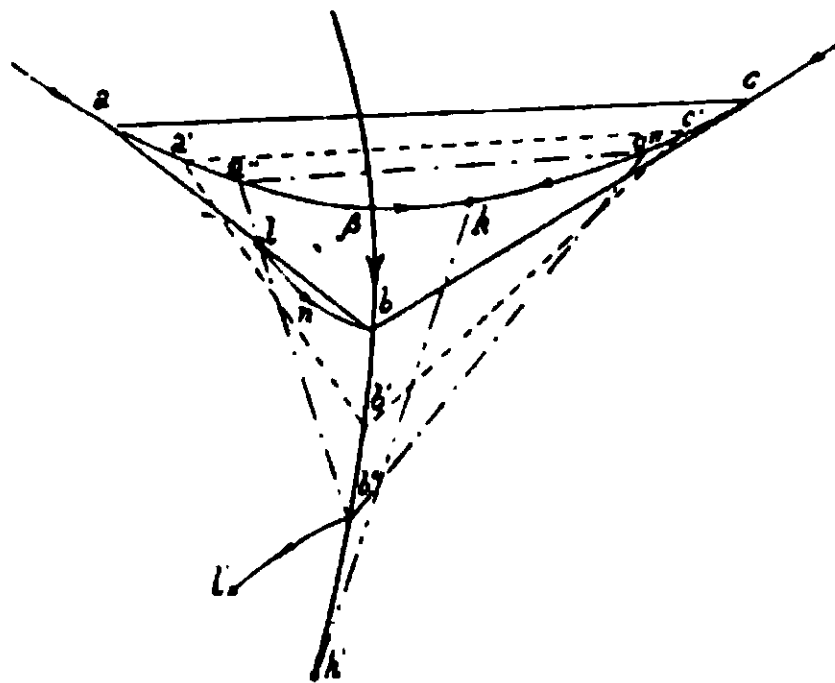



Fig. 14

Il miscuglio l che abbiamo esaminato viene toccato prima dal lato $a\,b$ del triangolo di tre fasi, e poi dal lato $a''\,b''$ analogo ad $a\,b$. Questo lato $a''\,b''$ trovasi rispetto alla tangente alla curva $bb'\,b''$ dalla stessa parte in cui si trovava il lato $a\,b$, e perciò il liquido l raggiunge la linea $b\,b'\,b''$ da una certa parte, e se ne allontana dalla stessa parte.

I miscugli invece le composizioni dei quali son comprese fra la linea $\beta\,b\,b'\,b''\,k'$ e la tangente in k' (che per l'ipotesi fatta deve coincedere con la retta che congiuuge il punto estremo della curva $\beta\,b\,b'\,b''\,k'$ col punto limite k della linea di lacuna), e che si trovano al di fuori della linea di lacuna, vengono prima toccati dal lato $b\,c$, e dopo dal lato $a\,b$ che trovasi rispetto alla detta tangente

dalla banda opposta a quella in cui si trovava il lato $b\,c$; perciò i loro cammini di solidificazione, pervenuti sulla curva $\beta\, b\, b'\, b''\, k'$ da una certa parte, se ne allontanano dalla parte opposta.

Trattiamo ora il caso in cui la tangente al cammino di b non sia compresa fra a e c (fig. 15). Sia al solito l il miscuglio preso in esame, contenuto nell'interno della lacuna. Come abbiamo già visto, prima che il lato $a\,b$ venga a toccare l, il liquido ha già percorso la linea $l\,n\,b$, e il solido separantesi nell'istante successivo a quello in cui l è pervenuto sopra $a\,b$ dovrà avere la composizione q. Se $d\,p$ è la quantità infinitesima di q che si separa, la quantità formatasi di a è $d\,p\,\frac{q\,c}{a\,c}$, e la quantità di c $d\,p\,\frac{a\,q}{a\,c}$; ma $\frac{q\,c}{a\,c}$ è una quantità negativa, e perciò la reazione decorre a questo modo:

liquido b + cristallo a = cristallo c

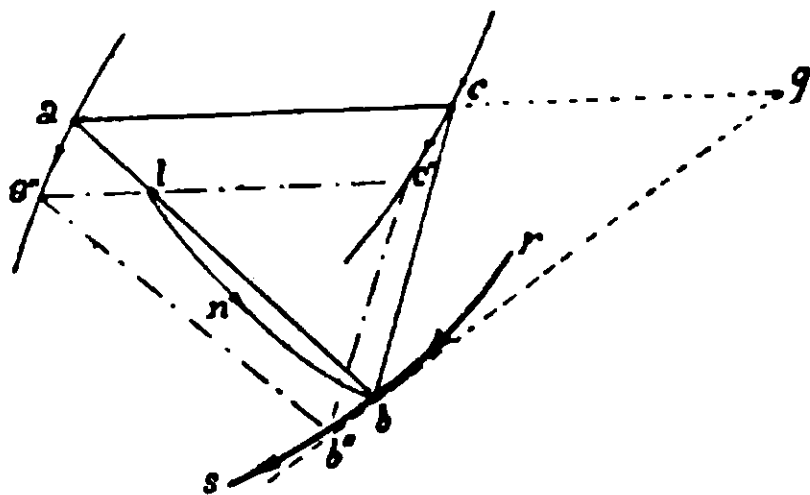



Fig. 15

ossia una certa quantità di solido a scompare per dar luogo assieme al liquido b ad una certa quantità di solido c. Eccetto questa differenza fra le quantità dei solidi che si separano, la solidificazione non differisce da quella che si aveva nel caso precedente quando la tangente in b cadeva fra a e c. Perciò il cammino percorso dal liquido è $l\,n\,b\,b''$, e quando esso è giunto in b'' la massa è solidificata completamente, perchè $a''\,c''$ è giunto su l. Le quantità di a'' e c'' presenti sono anche qui rispettivamente $p\,\frac{l\,c''}{a''\,c''}$ e $p\,\frac{a''\,l}{a''\,c''}$.

Quando il punto l non è compreso dentro la linea di lacuna, allora possono darsi due casi distinti corrispondenti agli analoghi trattati precedentemente: o l è compreso nella zona limitata dalla linea di lacuna, la linea descritta da b e le rette congiungenti gli estremi di tale linea con i punti limiti della linea di lacuna, op-

puro *l* trovasi esterno a tale zona, pur venendo, per un eerto intervallo di temperatura, a far parte del triangolo delle tre fasi.

In quest'ultimo caso il cammino di solidificazione percorso dal liquido è segnato nella fig. 16 ed è *l n b b' b'' l'*. Esso per nulla differisce da quello percorso dal liquido *l* della figura 14 e segnato con le stesse lettere. Notiamo perció solo la corrispondenza perfetta delle due figure, e ricordiamo che, siccome il punto *l* viene toccato prima dai lato *a b* e poi dall' analogo *a'' b''*, esso perviene sulla *b b' b''* da una parte e se ne allontana dalla stessa. A solidificazione compiuta si troverà anche qui il cristallo misto omogeneo *l*, e l'ultimo liquido in equilibrio oon esso sarà *l'*. Lungo *b b' b''* il solido *a* reagisce col liquido oer dare origine al solido *c*; però, pur dovendo scomparire una certa quantità di *a* per dar luogo al solido *c*, sicoome tanto *a* ohe *c* col variare della temperatura variano la composizione, avviene che quando il triangolo è giunto nella posizione di *a'' b''* c'', solo *a* trovasi presente nel miscuglio, e la solidificazione termina in maniera simile a quella descritta dianzi.

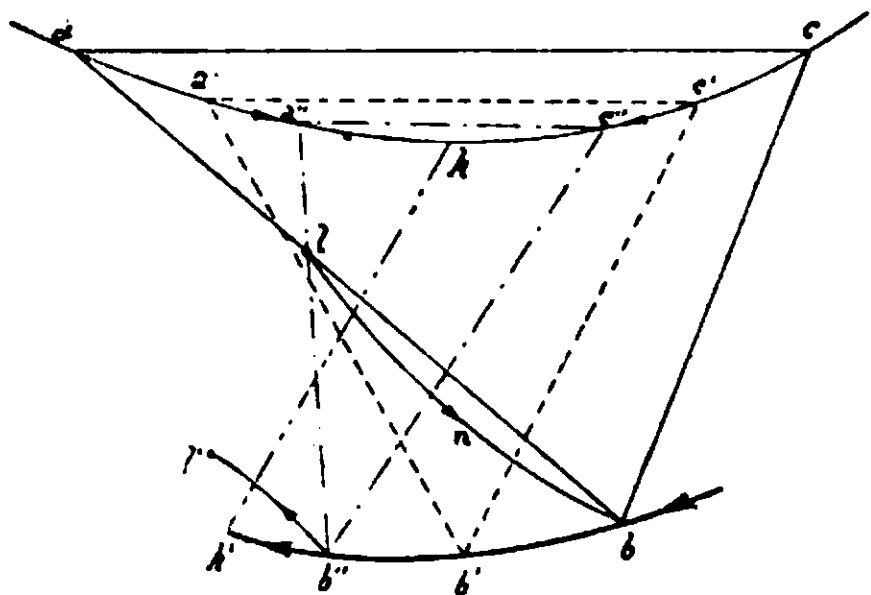



Fig. 16

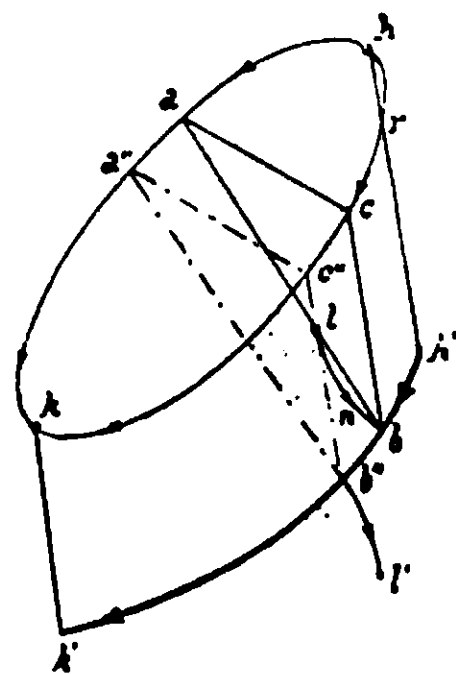



Fig. 17

Se invece il miscuglio *l* è compreso nel campo segnato nella fig. 17 con *r h' b b'' k' k c'' c r*, allora è evidente ohe esso prima viene toccato dal lato *a b* e poi dal lato *b'' c''*. Coll'abbassarsi della temperatura il liquido *b''* si porta sulla linea di liquido appartenente alla falda della superficie di regola ohe trovasi limitata dal lato *b c* del triangolo di tre fasi, mentre esso era giunto su questo precisamente dalla falda opposta, ossia dalla falda limitata dal lato *a b*. Perciò i liquidi di questo campo giungono su *h' b b'' k'* da una parte e se ne allontanano dalla parte opposta. Il cammino

di solidificazione del misouglio l sarà dunque $l\,n\,b\,b''\,l'$: lungo $l\,n\,b$ si separa un solo solido, lungo $b\,b''$ il solido a reagisce col liquido per dare origine al solido c, lungo $b''\,l'$ si separa di nuovo un solo solido.

Riassumendo si ha che sia che dal liquido si separino in ogni istante due fasi ben distinte, sia che un solido reagisca col liquido per dar luogo ad un secondo solido, quando un miscuglio perviene a far parte del triangolo di tre fasi possono presentarsi tre oasi:

1°. il miscuglio è compreso nella linea di lacuna, ed allora, dopo una oristallizzazione da cui prende origine un solido solo, la massa fusa perviene sulla curva descritta da b, e la cristallizzazione termina quando il lato di solido viene a passare per il punto considerato senza che il liquido si sia mai allontanato dalla curva su cui era giunto. In questo caso a solidificazione compiuta il misouglio consta di due fasi ben distinte.

2°. il miscuglio è esterno alla linea di lacuna ed è compreso fra la linea di lacuna stessa, la linea descritta dal punto b e le rette che uniscono gli estremi di questa linea con i punti limiti corrispondenti della linea di lacuna, ed allora il liquido pervenuto sulla linea descritta da b da una parte se ne allontana dalla parte opposta.

3°. il misouglio, pur trovandosi per un certo intervallo di temperatura a far parte del triangolo di tre fasi, non è compreso nei campi suddetti, ed allora la massa fusa, pervenuta sulla linea descritta da b da una certa parte di essa, se ne allontana dalla stessa parte.

In ambedue questi ultimi casi a cristallizzazione compiuta il miscuglio consta di un cristallo misto omogeneo.

Torniamo perciò a ripetere che l'essere la tangente al cammino di b compresa o no fra le composizioni dei solidi in equilibrio con b modifica solo quantitativamente il fenomeno della solidificazione, e mentre noi abbiamo, per maggiore chiarezza, distinte le due reazioni che possono compiersi nei liquidi che vengono a far parte del triangolo delle tre fasi, tale distinzione in sostanza non ha ragione di farsi, ed anzi può darsi il caso che in un certo intervallo si abbia a compiere la reazione in un senso, e in un intervallo successivo nell'altro.

Ultimato lo studio del decorso della cristallizzazione, vediamo come possano costruirsi le superficie di fusione e di solidificazione del caso considerato.

Ricordiamo anzitutto cosa s'intende per superficie di fusione e superficie di solifidicazione o di cristallizzazione che dir si voglia.

Se sul triangolo delle concentrazioni invece dei valori del potenziale termodinamico innalziamo ordinate che rappresentino le temperature a cui i miscugli incominciano a solidificare, e le temperature a cui essi sono completamenle solidificati, otteniamo due superficie, una detta di fusione, e l'altra di solidificazione. Tali superficie, con ragionamento inverso, tagliano l'ordinata innalzata su di un punto del triangolo in due punti che individuano rispettivamente la temperatura a cui il miscuglio incomincia a solidificare e la temperatura alla quale la solidifioazione è avvenuta completamente. Il primo punto — considerando solo, come stiamo facendo, equilibri stabili — in genere si trova più in alto del secondo; però in alcuni casi essi possono coincidere, e nel caso presente coincidono precisamente solo sopra i vertici del triangolo.

Se con un piano orizzontale tagliamo le dette superficie, l'intersezione di queste con il piano sarà data da due curve, l'una appartenente alla superficie di fusione e che diremo linea di fusione, l'altra appartenente alla superficie di solidificazione e che diremo linea di solidificazione. Un piano così tracciato taglia le ordinate tutte ad una stessa altezza sul triangolo delle concentrazioni, in maniera che i punti che si trovano su di esso rappresentano tutti la stessa temperatura: questo significa che la linea di fusione e la linea di solidificazione altro non sono che due isoterme. Si comprende quindi che un miscuglio contenuto fra la linea di fusione e la linea di solidificazione, a quella temperatura, è in via di solidificazione, e perciò si scinde in un solido la composizione del quale trovasi sulla linea di solidificazione, e un liquido di composizione rappresentata da un punto della linea di fusione. I punti che si trovano oltre la linea di solidificazione rappresentano miscugli già completamente solidificati; i punti invece che si trovano oltre la linea di fusione rappresentano miscugli completamente liquidi.

Da quanto abbiamo detto risulta evidente che le linee di fusione e di solidificazione altro non sono che le linee rispettivamente di liquido e di solido dianzi sempre nominate.

Per costruire dunque la superficie di fusione e quella di solidificazione possiamo portare su ogni punto della linea di liquido e su ogni punto della linea di solido dei segmenti tutti eguali che rappresentino la temperatura alla quale la linea di solido e quella di liquido occupano la posizione considerata. Variando la temperatura, noi sappiamo che le due linee vanno cambiando di forma e di posizione, per cui gli estremi dei segmenti riportati nella maniera detta, andranno descrivendo la superficie di fusione e la superficie di solidificazione.

D'ora innanzi perciò linea di liquido, linea di fusione e isoterma di fusione, nonchè linea di solido, linea di solidificazione o di cristallizzazione, ed isoterma di solidificazione indicheranno per noi, rispettivamente, la stessa cosa.

Nel nostro caso si comprende facilmente quale sia la forma delle due superficie: quella di liquido scenderà continuamente da *B* ad *A* ed a *C*, ma avrà nel mezzo una linea singolare che prenderà quasi l'aspetto di una piegatura della superficie stessa, e questa linea corrisponderà precisamente alla linea descritta dal vertice di liquido del triangolo delle tre fasi. Lungo questa linea si separano sempre due fasi solide, per cui, trattandosi di sistemi a tre componenti, la regola delle fasi ci dice che essa è una linea di equilibrio univariante.

La superficie di solido giace tutta al disotto di quella di liquido, e la tocca solo ove questa taglia gli spigoli del prisma. Essa pure scende con continuità da *B* al *A* ed a *C*, ed una certa zona di essa è costituita da una superficie rigata, generata dal movimento del lato di solido del triangolo delle tre fasi I solidi compresi in questa zona si scindono in due, le cui composizioni sono date dalle proiezioni sul triangolo delle concentrazioni delle intersezioni della generatrice passante per il solido in esame con la linea di lacuna, o, per meglio dire, con la superficie dei solidi omogenei.

Se per una generatrice della zona rigata si traccia un piano orizzontale, esso incontra la linea di equilibrio monovariante appartenente alla superficie di liquido in un punto, la proiezione del quale dà la composizione del liquido in equilibrio con i due solidi suddetti. Perciò se per i punti limiti della linea di lacuna si fanno passare due piani orizzontali questi delimitano la curva

inonovariante, e quindi le rette che uniscono i punti limiti della laguna con gli estremi relativi della linea univarlante sono rette orizzontali.

Oltre le due superficie suddette è necessario considerare una terza superficie. Per ben comprendere la genesi di questa è necessario riprendere a considerare la linea binodale. Questa, col variare della temperatura, varia di forma e di posizione, e perciò, siccome nel nostro caso è una curva chiusa, quando la lacuna di miscibilità presenta un punto critico superiore, o un punto critico inferiore, essa va, rispettivamente con innalzamento od abbassamento di temperatura, a mano a mano impicciolendosi fino a ridursi ad un punto, precisamente alla temperatura critica della lacuna. Come col variare della temperatura va variando la linea binodale, così pure la proiezione di essa per ogni temperatura prende una speciale forma e posizione nel triangolo delle concentrazioni. Se sopra ogni punto della proiezione della linea binodale e per ogni singola temperatura riportiamo come ordinata un segmento che rappresenti la temperatura, veniamo a descrivere la terza superficie che ci interessa di considerare, e che chiameremo per brevità superficie di lacuna.

Noi abbiamo visto che la linea binodale sussiste indipendentemente dalla posizione che occupa la superficie ζ_s relativamente alla superficie ζ_l, e se, nella zona da essa occupata, la posizione più bassa per una certa temperatura è assunta dalla superficie ζ_l, ciò implica che un miscuglio in essa compreso può esistere allo stato solido solo in equilibrio instabile. Quindi, se trascuriamo di considerare le posizioni relative delle superficie ζ, possiamo descrivere completamente la superficie di lacuna, sebbene una parte di essa possa indicare solo equilibri instabili.

Vediamo ora le varie forme che questa superficie può assumere quando la lacuna di miscibilità presenta punti critici

Se la lacuna ha un punto critico superiore, la superficie di lacuna si presenta con una forma simile a quella indicata nella fig. 18. In questa figura sono segnate varie isoterme, le quali, per essere tali, debbono giacere in piani orizzontali: le loro proiezioni sul triangolo delle concentrazioni coincidono con le proiezioni delle linee binodali che compaiono alle singole temperature. Le ordinate dei punti limiti della linea binodale descrivono sulla super-

ficie di lacuna due linee che alla temperatura critica vanno a coincidere in ω'. L'altezza di ω' sul piano delle concentrazioni dà la temperatura critica, ed il piano orizzontale passante per ω' deve essere tangente alla superficie di lacuna.

Se la lacuna di miscibilità presenta un punto critico inferiore, l'aspetto che assume la superficie di lacuna è simile a quello segnato nella fig. 19, ove α' è il punto critico e $h'\alpha'k'$ è la linea descritta dalle ordinate innalzate sui punti limiti della linea binodale.

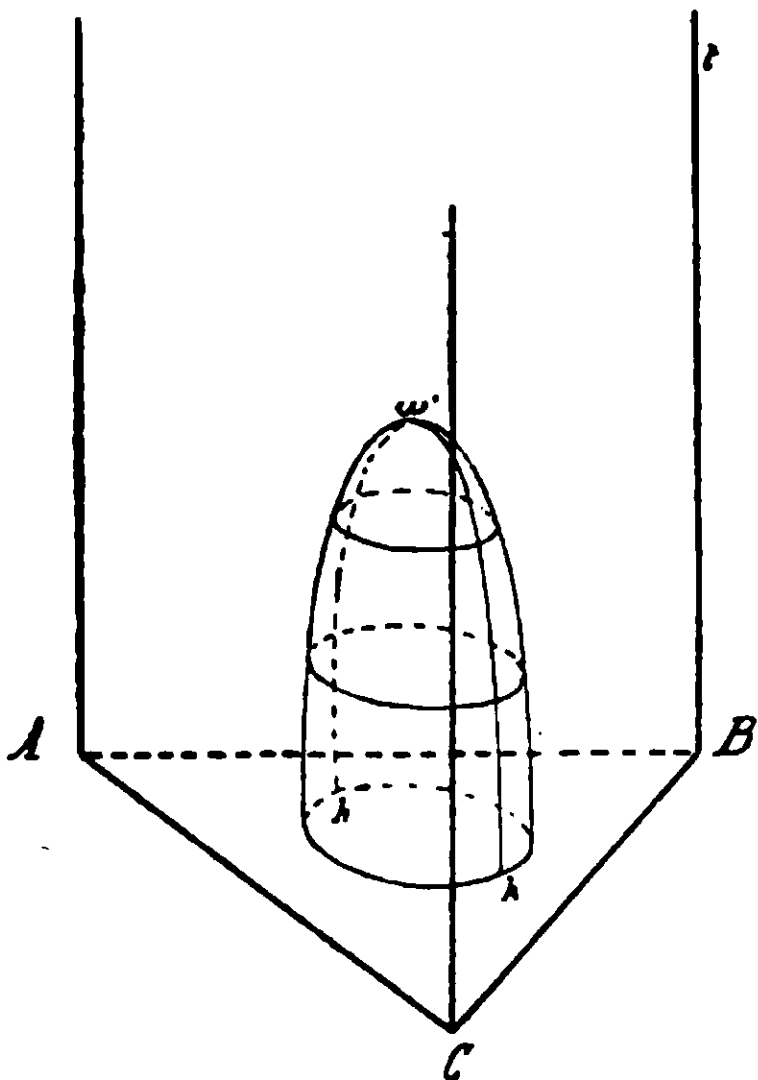



Fig. 18

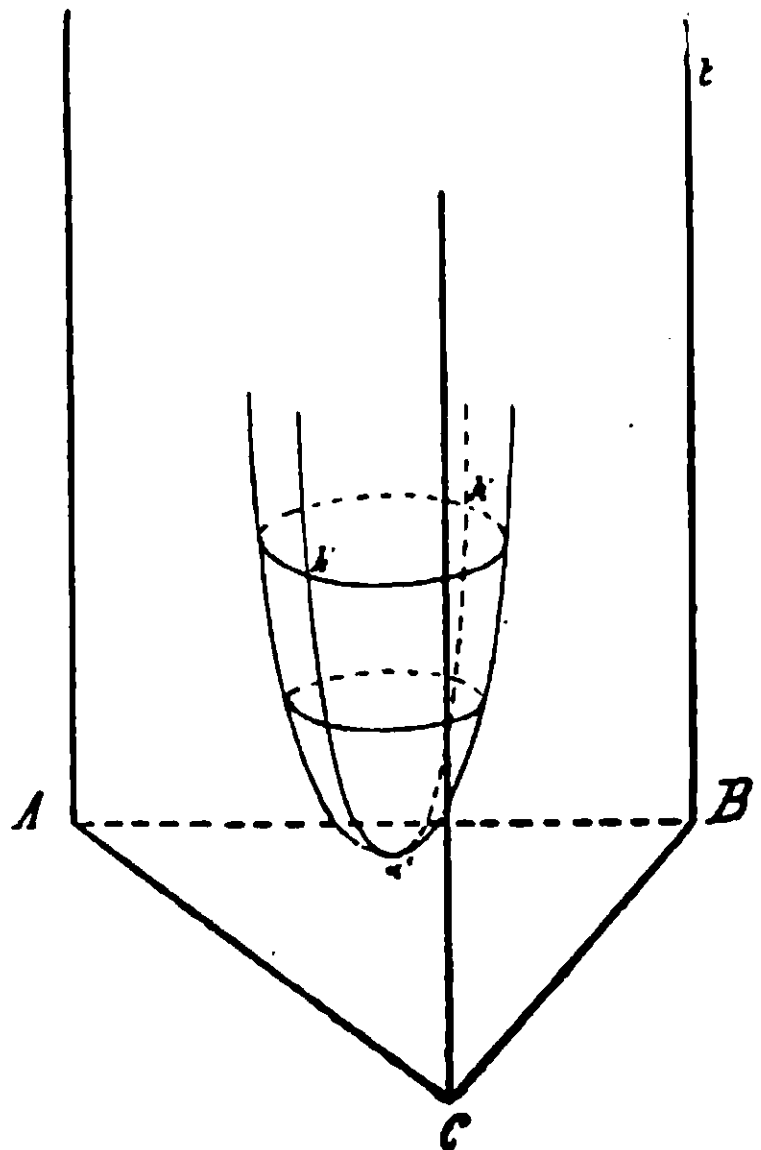



Fig. 19

Nei due casi trattati le superficie di lacuna sono aperte: se però la lacuna ha un punto critico superiore ed uno inf riore, la superficie di lacuna si presenta chiusa, e la si può immaginare quando la superficie della fig. 19 la si pensi completata al di sopra con la superficie della fig. 18.

Come si è detto, non tutta la superficie di lacuna rappresenta equilibri stabili, ma tali equilibri sono dati solo dalla parte che si trova al di sotto della superficie di solido, ed è a questa parte che noi sempre ci riferiremo.

Nella fig. 20 son disegnate le superficie di solido e di lacuna quali possono presentarsi nel caso che stiamo trattando. Se prendiamo a considerare un miscuglio di composizione y, esso

alla temperatura y' si sarà solidificato completamente se la solidificazione è avvenuta attraverso a cristallizzazione di seconda specie. Se ora la temperatura si abbassa fino ad y'' incontro dell'ordinata per y con la superficie di lacuna, è evidente che a questa temperatura il cristallo y incomincia a scindersi in due fasi, e con ulteriore abbassamento di temperatura queste vanno via via cambiando composizione in modo però da trovarsi sempre sulla retta di coniugazione passante per y. Il punto y'' è, come si è visto, il punto di intersezione della normale per y con la superficie di lacuna, e perciò se si determina la curva di raffreddamento del miscuglio essa presenterà un gomito alla temperatura di y''.

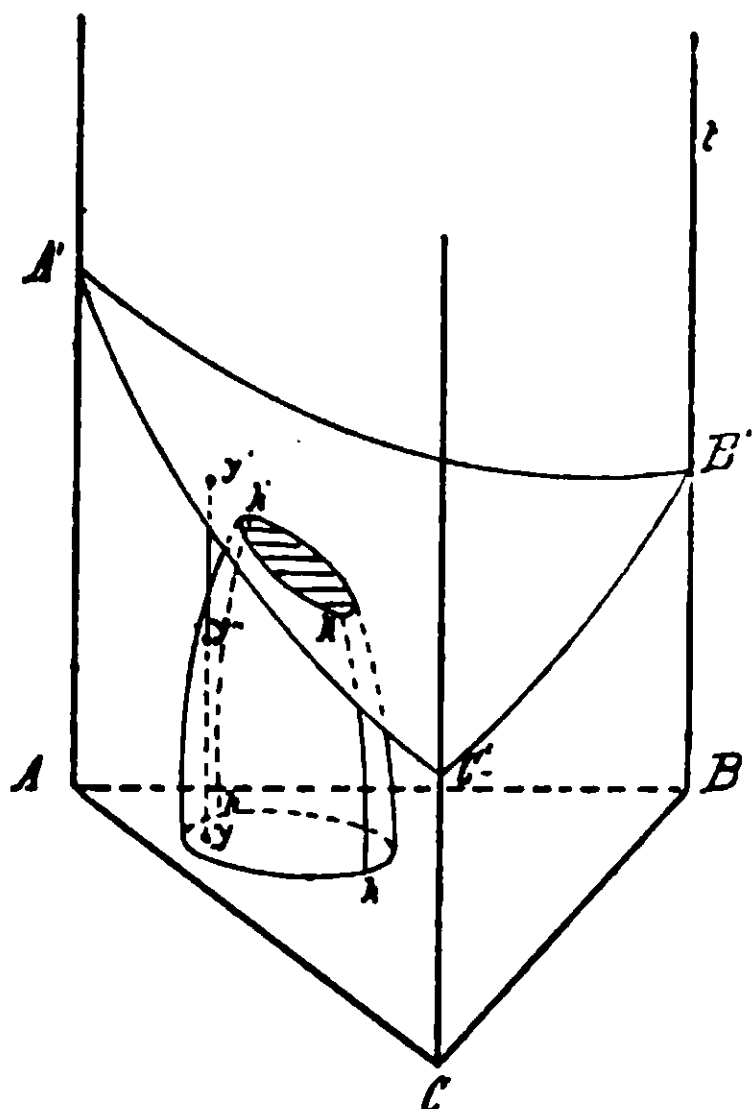



Fig. 20

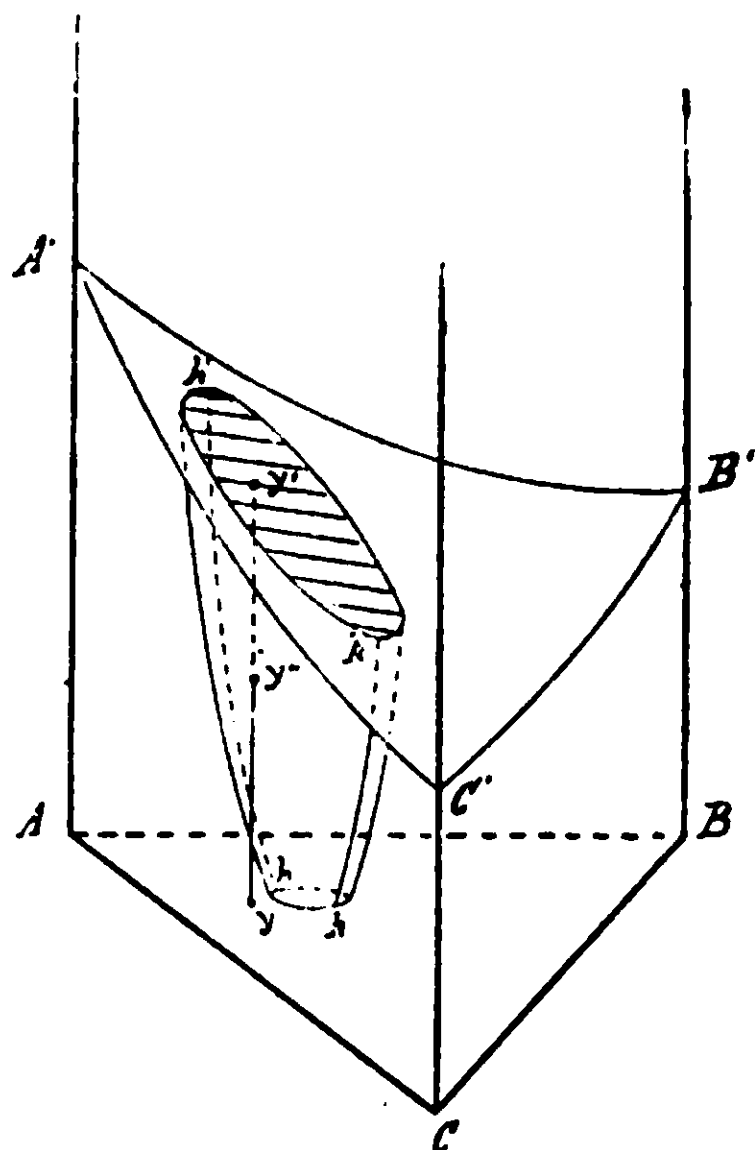



Fig. 21

I miscugli invece i quali si trovano entro la linea di lacuna si scindono in due fasi nell'atto stesso della solidificazione. Può darsi però che le due fasi solide così separantisi, e che vanno successivamente modificandosi, giungano ad un punto in cui si riducono ad una sola, e questo è il caso della fig. 21, ove il miscuglio y, che appena compiutasi la solidificazione consta di due fasi, alla temperatura y'' si riduce ad una fase unica. Anche in questo caso la temperatura y'' sarà individuata da un gomito sulla curva di raffreddamento di y.

Da quanto si è detto adunque risulta che un miscuglio solido,

appartenente ad un sistema ternario con lacuna di miscibilità, può constare di una o due fasi a seconda della temperatura alla quale lo si considera; come casi particolari si comprende facilmente che alcuni miscugli solidi possono constare a qualsiasi temperatura sempre di una o sempre di due fasi.

Quando la superficie di lacuna presenta un punto critico superiore od un punto critico inferiore, allora la superfice di solido, invece di intersecarla, può anche solo toccarla e toccarla precisamente alla temperatura critica. Ciò importa che la superficie di solido ammetta in quel punto un piano tangente orizzontale, come lo ammette la superficie di lacuna. Questo piano tangente non è altro che il limite di tutti i piani orizzontali intersecanti la superficie di lacuna, e la proiezione su di esso della linea binodale che prima era una curva chiusa, ora si è ridotta ad un punto, come pure si è ridotta ad un punto la linea di lacuna della superficie di solido.

Se la superficie di lacuna si presenta nel punto di contatto con un punto critico superiore, si comprende come essa si svolga tutta nel campo degli equilibri stabili; se invece il punto critico è un punto critico inferiore essa interessa solo equilibri instabili.

Quando la linea di lacuna si riduce ad un punto è evidente che anche la linea univariante della superficie di liquido deve ridursi ad un punto: tale punto però non presenta in genere alcuna singolarità.

Il caso ora trattato si presenta quando la superficie binodale è costituita solo dai due piani limiti, che dovranno perciò coincidere. La parte rigata di tale superficie si riduce così ad una sola retta giacente sui piani detti e la linea binodale ad un punto, e alla temperatura a cui questo succede avviene il contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale, cioè col pisno limite di questa, ragione per cui se la lacuna presentava un punto critico inferiore essa deve comparire in quell'istante, mentre che se invece presentava un punto critico superiore essa, con innalzamento di temperatura, scompare completamente.

Abbiamo detto che la linea di lacuna ha origine in un punto limite e, dopo essere stata descritta dai vertici di solido del triangolo delle tre fasi, ha il suo termine nell'altro punte limite: ciò porta di conseguenza che uno dei punti limiti ha una temperatura

inferiore all'altro, e quindi la zona rigata della superficie di solido scende con continuità dall'uno all'altro punto limite.

*
* *

In tutte le deduzioni precedenti siamo partiti dall'ipotesi che il primo contatto fra la superficie ζ_1 con la superficie binodale avvenga in uno dei piani limite. Ammettiamo ora invece che il primo contatto avvenga nella parte rigata della superficie binodale.

Quando ciò accade abbiamo già detto che la linea di solido, che con innalzamento di temperatura si era andata avvicinando alla linea binodale, la toccherà, e la toccherà precisamente nel punto di quella generatrice della superficie binodale che è toccata dalla ζ_1. Anche nel triangolo delle concentrazioni la linea binodale sarà toccata dalla linea di solido, ed essa si presenterà simile alla fig. 22.

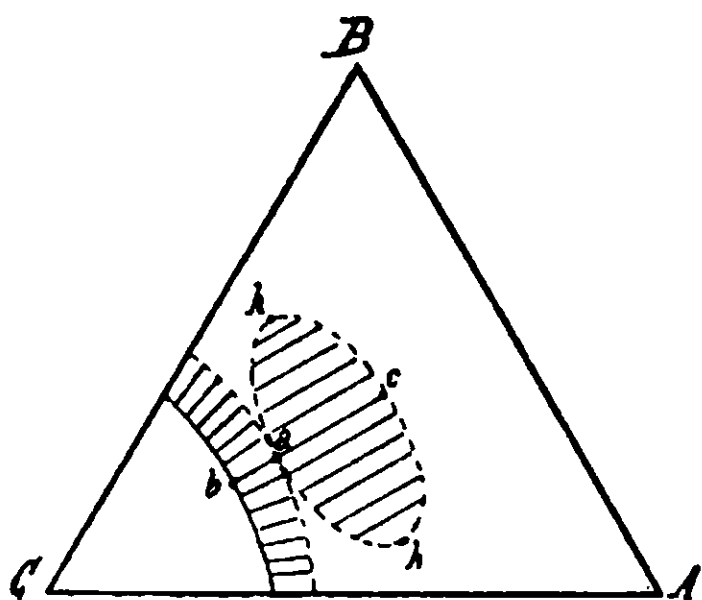



Fig. 22

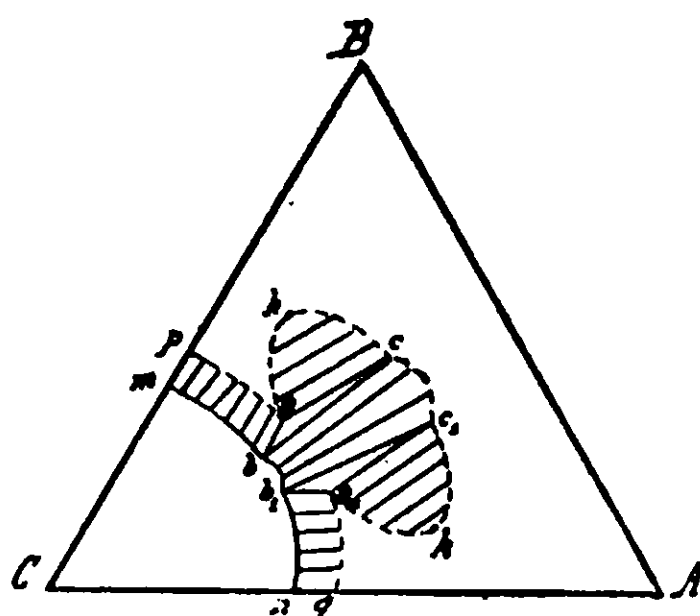



Fig. 23

In questa si è supposto che il primo contatto avvenga sulla generatrice passante per b, ed allora la linea di solido tocca la linea binodale in a.

Seguitando ad innalzare la temperatura la superficie ζ_1 passerà al di sotto della superficie binodale, ed allora saranno possibili due piani di comune tangenza, invece di uno solo come succedeva prima. Questi due piani toccheranno la superficie binodale lungo due generatrici e la superficie ζ_1 in due punti distinti. Invece di presentarsi un solo triangolo di tre fasi qui se ne presentano due, e ad ogni liquido individuato dai punti di contatto dei piani di comune tangenza corrisponderanno rispettivamente due solidi, la cui composizione è data dai punti di contatto di tali piani con la linea binodale.

Nel triangolo delle concentrazioni si possono allora distinguere (fig. 23) diversi equilibri analoghi a quelli che si presentavano nella fig. 5. Qui però il numero dei campi è maggiore. Nel campo $Cmbb_1n$ sono possibili solo miscugli allo stato liquido; nei campi $mbap$, bcc_1b_1 , e b_1a_1qn si presentano miscugli eterogenei ed in questo caso la linea di solido si compone di tre rami, due che fanno capo ad uno stesso ramo della linea binodale, pa e aq, e l'altro, cc_1 che partendosi da un punto della linea binodale appartenente all'altro ramo di questa linea giunge in un altro punto di questo stesso ramo: i miscugli compresi in questi campi si scindono in un liquido ed in un solido omogeneo; nei triangoli abc ed $a_1b_1c_1$ si ha invece equilibrio fra i liquidi b e b_1, e rispettivamente i solidi coniugati ac , a_1c_1; nei campi ahc ed a_1kc_1 ogni miscuglio si scinde in due fasi solide la composizione delle quali è data dalla intersezione della retta di coniugazione passante per il punto che rappresenta il miscuglio considerato con la linea bino dale; ed infine nel campo $Bpahcc_1ka_1qA$ ogni miscuglio esiste allo stato di solido omogeneo.

Per maggiormente chiarire quanto si è detto si potrebbero prendere e considerare i fenomeni che avvengono quando ad un miscuglio di data composizione si aggiunge uno dei componenti o un altro miscuglio qualsiasi, ma la deduzione di questi fenomeni è così semplice, quando la si faccia col metodo da noi eseguito illustrando il primo caso nella fig. 5, che non crediamo doverci fermare oltre.

Per ulteriore innalzamento di temperatnra i punti ac ed a_1c_1 si vanno rispettivamente avvicinando ai punti h e k finchè prima gli uni e poi gli altri rispettivamente li raggiungono; da questo mo mento in poi tutto procede come se la lacuna non fosse esistita.

Fenomeni di solidificazione - Solidificazione di prima specie — Facciamo solo alcune osservazioni speciali del caso, rimandando per il resto a quel che abbiamo detto prima.

Abbiamo visto come la linea nello spazio $r's'$ della fig. 8, 10, 11 scenda con continuità da r ad s; invece la $r'm's'$ della fig. 24, che è la linea di equilibrio che ora si presenta, scende da r' ed s' ad m', e quindi m' è un punto di minimo. Come ciò possa avvenire lo si comprende facilmente pensando che la $r'm's'$ è la linea descritta dai vertici di liquido b' e b'_1 dei triangoli di tre fasi, i

quali, coincidenti dapprima (quando cioè con graduale innalzamento di temperatura avviene il primo contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale) si vanno a mano a mano allontanando finchè terminano in r ed in s quando le fasi solide distinte, in equilibrio con essi, hanno raggiunto la stessa composizione rispettivamente nei punti h e k.

Nel caso presente il primo contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale avviene nella parte rigata di quest'ultima, esterna alla linea binodale, e siccome poi la ζ_1 passa al di sotto della superficie binodale si comprende come, almeno nei pressi del punto m', la tangente ai cammini di b e b_1 debba essere esterna al segmento che unisce i punti che individuano i rispettivi solidi in equilibrio. Perciò i liquidi pervenuti, per esempio, (fig. 23) sulla linea monovariante con direzione cb e c_1b_1 se ne allontanano in direzione ab e a_1b_1.

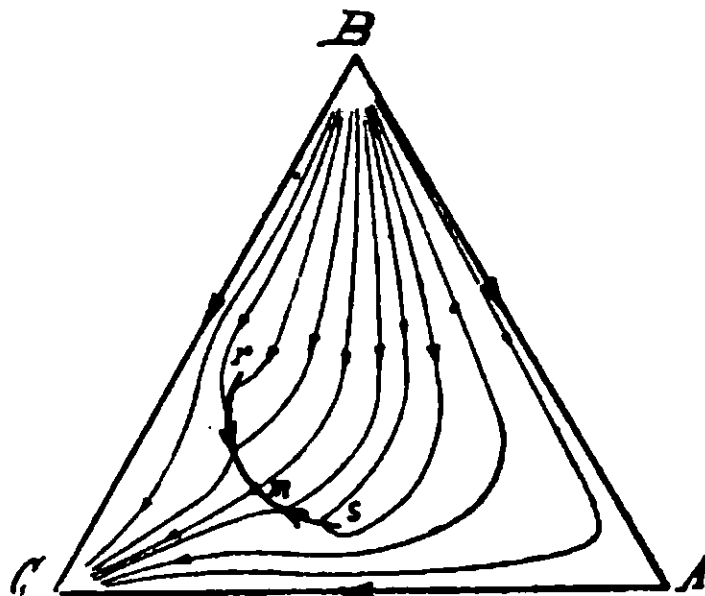



Fig. 24

Il solo liquido b della fig. 22, corrispondente ad m della fig. 24, pervenuto sulla linea rms con una certa direzione data da bc della fig. 22 se ne allontana nella stessa direzione, per cui il suo cammino non è per nulla alterato dalla presenza della linea $r'm's'$, e quindi dalla presenza della lacuna.

La tangente ai cammini di b e di b_1 (fig. 23), dopo essersi mantenuta per qualche tempo all'esterno di ac e di a_1c_1, può pervenire fra essi, ed allora noi sappiamo che i cammini di quei liquidi che in tal modo giungono sulla linea di equilibrio monovariante si mantengono in seguito su questa.

Nella deduzione della fig. 24 abbiamo supposto che nelle vicinanze di r e di s le tangenti alla curva rms taglino fra i vertici il lato di solido del triangolo di tre fasi, ed invece nei pressi di m

esse si mantengano esterne. Abbiamo poi segnato in questa diversi cammini di solidificazione indicando così i casi che si possono presentare, e sui quali non riteniamo necessario trattenerci oltre.

Solidificazione di seconda specie — Siccome questa dipende dalla posizione che occupa la composizione del miscuglio considerato relativamente alla linea di lacuna ed alla linea di equilibrio monovariante. e non dalla forma di queste, ciò vuol dire che tutto qui procede nella maniera già descritta.

Solo notiamo che i miscugli della fig. 22 che si trovano sopra ac occupano una posizione speciale, posizione per cui il lato del triaugolo delle tre fasi, che per primo li tocca, e che sappiamo dovere essere un lato di corrispondenza liquido-solido. è coincidente col lato di solido. Questo porta di conseguenza che non vi è intervallo di temperatura fra l'inizio della reazione

$$\text{liquido } b + \text{cristallo } c = \text{cristallo } a$$

e la completa solidificazione, la quale. sappiamo, deve aversi alla temperatura a cui il lato di solido del triangolo delle tre fasi passa per il punto considerato. Dunque tali miscugli non avranno un intervallo di trasformazione, ma la solificazione si compirà tutta a temperatura costante, e il miscuglio risultante sarà costituito dai solidi distinti a e c.

I miscugli poi che si trovano su ab, siccome vengono toccati contemporaneamente oltre che dal lato bc del triangolo delle tre fasi anche dal lato ba che con esso coincide, avranno anche essi una fermata in cui ha luogo la trasformazione, dopo di che la cristallizzazione seguiterà con la separazione di un solido analogo ad a.

Il solido di cristallizzazione è costituito delle tre superficie che abbiamo già viste. La superficie di fusione scenderà con continuità da B ad A ed a C, e presenterà, anche in questo caso, la ripiegatura dianzi notata caratteristica della linea monovariante. Questa linea che prima scendeva con continuità da un capo all'altro. ora invece dapprima scende fino ad un minimo e quindi risale: la temperatura di minimo è la temperatura in cui si presentano le isoterme segnate nella fig. 22. e la linea viene descritta con continuità dai punti b e b_1 della fig. 23.

Anche la superficie di solido scende da B ad A e a C, mentre la parte rigata non scende con continuità dall'uno all'altro punto

limite della linea di lacuna, ma dall'uno all'altro di questi punti si passa con movimento di una retta orizzontale che prima discende, raggiunge un minimo, e quindi risale fino all'altro punto limite.

La superficie di lacuna non presenta nessuna differenza da quella del caso precedente. Quando essa abbia un punto critico superiore od un punto critico inferiore la superficie di solido invece di intersecarla può toccarla: la differenza tra questo caso e quello trattato precedentemente consiste nel fatto che mentre prima il contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale ridottasi ad un unico piano avveniva fuori della parte rigata, che consisteva solamente in una retta giacente sul piano stesso, ora il contatto deve aver luogo precisamente in un punto di questa retta.

***

Nel primo tipo si può presentare anche un altro caso.

Nella deduzione del primo caso abbiamo supposto che, dopo il primo contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale in uno dei piani limite di quest'ultima, la superficie si porti al disotto della superficie binodale muovendosi in modo da permettere al triangolo delle tre fasi di percorrere con continuità la linea di lacuna da uno dei punti limite fino all'altro. Può però succedere che prima che il lato di solido del triangolo di tre fasi arrivi al secondo punto limite della linea binodale, la superficie ζ_1 vada a toccare la superficie binodale nell'altro piano limite, ed allora, da quel momento in poi, con ulteriore innalzamento di temperatura, le due superficie menzionate ammetteranno due piani di comune tangenza, ed il triangolo delle concentrazioni si presenterà diviso in campi disposti similmente a quelli segnati nella fig. 25.

Gli equilibri che qui si presentano sono analoghi a quelli descritti quando si parlava della fig. 22. Solo notiamo che, invece di aversi due campi nei quali i miscugli compresivi si scindono in due fasi solide, qui se ne ha uno solo, e cioè a_1eacc_1, ed invece di un unico campo ove sono possibili solidi omogenei, qui se ne presentano due, e cioè $Bpcc_1qA$ ed aea_1f. Con innalzamento di temperatura i lati ac ed a_1c_1 si vanno avvicinando fino a coincidere, ed alla temperatura alla quale questo succede i lati ba ed a_1b_1 si pongono rispettivamente per diritto ai lati ac ed a_1c_1. Come ciò

avvenga lo si può facilmente vedere. Basta infatti considerare che i piani di comune tangenza alla superficie ζ_1 ed alla superficie binodale debbono via via fare minore angolo fra loro perchè vanno a coincidere; ciò vuoi dire che la retta di contatto di ogni piano con la superficie binodale è venuta a cadere sulla retta di contatto dell'altro piano, e siccome la superficie ζ_1 è convessa in ogni punto, così essa non può toccare un unico piano che in un sol punto. Perciò i punti di contatto con i due piani di tangenza che prima erano distinti debbono coincidere, e coincideranno precisamente in un punto della retta di tangenza del piano con la superficie binodale, ossia in un punto della generatrice di questa che tocca il piano tangante.

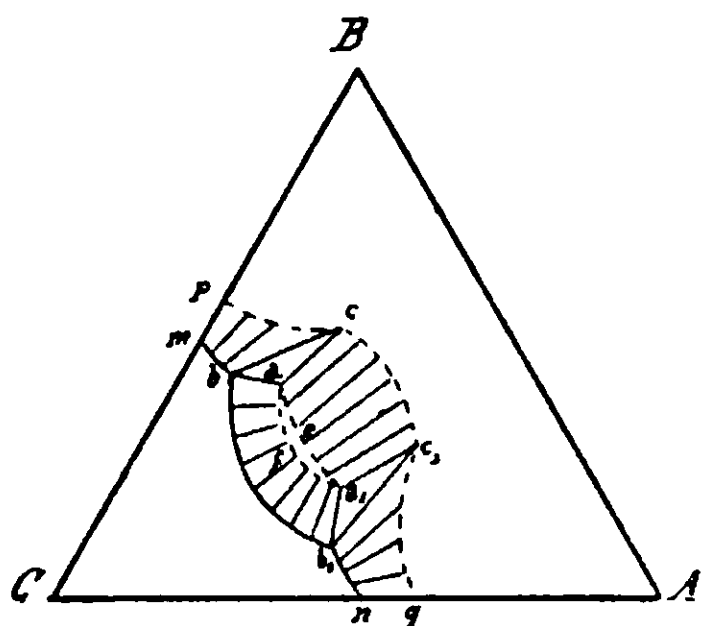



Fig 25

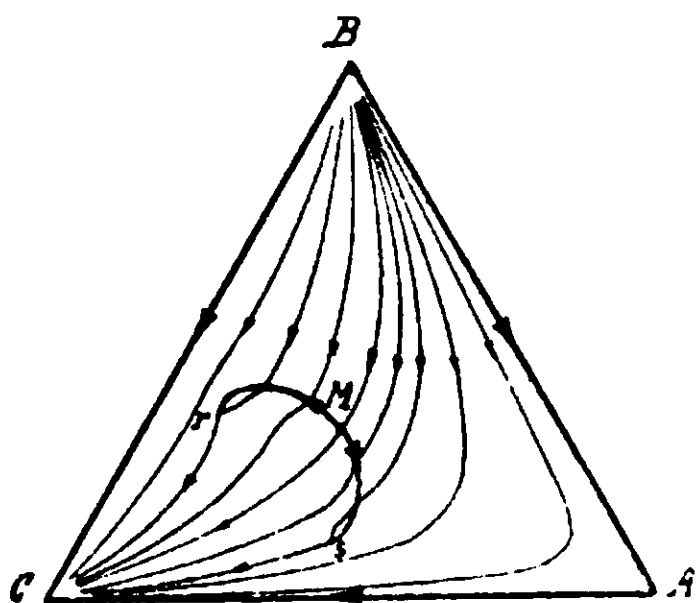



Fig. 26

Fenomeni di solidificazione. Solidificazione di prima specie — La linea $r'M's'$ delfa fig. 26 è la linea monovariante che si presenta in questo caso. Dai punti r' ed s' essa sale fino ad M' che è quindi un punto di massimo, e la sua altezza sul triangolo delle concentrazioni indica la temperatura alla quale i punti b e b_1 (fig. 25) sono andati a coincidere, ossia la temperatura alla quale i triangoli di tre fasi si sono confusi l'uno nell'altro riducendosi ad una unica retta; le altezze invece di r' e di s' sul piano delle concentrazioni individuano rispettivamente le temperature alle quali avviene il contatto della superficie ζ_1 con i piani limite.

Nel tipo in questione i punti b' e b_1', quando andranno a coincidere in un punto della generatrice della superficie binodale, cadranno fuori del segmento compreso nella linea binodale, per cui, almeno nei pressi del massimo della linea monovariante, le tangenti a questa condotte per i vertici di liquido dei triangoli di

tre fasi saranno esterne ai lati rispettivamente limitati dai solidi in equilibrio con i liquidi stessi.

Perciò i liquidi pervenuti sulla curva monovariante se ne allontanano nella maniera già detta. Nella fig. 26 abbiamo supposto che nei pressi dei punti r ed s la tangente alla linea monovariante venga invece ad essere compresa fra le composizioni delle due fasi solide, e ammettendo questa ipotesi abbiamo segnato i cammini di solidificazione.

Solidificazione di seconda specie — Questa non diversifica in nulla da quella trattata precedentemente, e, analogamente a quanto si è detto prima, presenta la particolarità che i miscugli appartenenti alla linea di coniugazione della linea di lacuna passante per M non hanno un intervallo di trasformazione ma hanno invece una fermata.

Il solido di cristallizzazione differisce dal precedente solo perchè la linea di equilibrio monovariante presenta un massimo invece di un minimo, e perchè la parte rigata della superficie di solido, la quale è compresa fra la linea di lacuna, sale da un punto limite di questa fino a raggiungere un massimo per poi ridiscendere all'altro punto limite.

La superficie di solido invece che tagliare la superficie di lacuna può essere tangente a questa, e allora precisamente si ricade nel caso precedente.

* * *

Riassumendo, in questo primo tipo abbiamo visto che possono presentarsi tre casi ben distinti, i quali possono essere caratterizzati dall'andamento della linea monovariante. Questi tre casi che si riscontrano in ogni tipo si possono così enumerare:

1. la curva monovariante scende con continuità da un estremo all'altro;
2. la curva monovariante presenta un minimo;
3. la curva monovariante presenta un massimo.

Si può decidere di che caso si tratta osservando le diverse isoterme. Nel primo caso si ha costantemente un solo triangolo di tre fasi; nel secondo i due triangoli di tre fasi che si vengono a formare si volgono due lati di corrispondenza solido-liquido; nel terzo infine i due triangoli si volgono i lati di corrispondenza solido-solido.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Metodo esatto pel dosaggio diretto dell' acido citrico nei citrati e nell'agrocotto.

Nota di MATTEO SPICA.

(Giunta il 15 luglio 1910).

Un metodo ufficiale d'analisi pel citrato di calcio allo scopo di dosare il quantitativo di acido citrico in esso contenuto, difetta in Italia e, per quanto è in mia conoscenza, non si ha nemmeno all'estero dove essenzialmente quel prodotto viene in massima parte esportato dalla Sicilia.

E' stata tacita convenzione tra i produttori ed i compratori di citrato di negoziare questa merce in base all'analisi dei sigg. Hogston e Moore, sudditi inglesi, venuti a Messina circa un ventennio addietro ad impiantarvi un laboratorio per analisi chimiche.

Le case estere incettatrici di citrato di calcio, fin da quando i sigg. Hogston e Moore impiantarono il loro laboratorio, contrattano l'acquisto del citrato con il certificato d'analisi rilasciato dai suddetti chimici. Qualsiasi altro certificato non viene riconosciuto.

In questo modo si è proceduto per circa un ventennio sempre con il beneplacito dei venditori di citrato che, bene o male, hanno dovuto adattarsi al verbo emanato dal laboratorio Hogston inappellabile e, quel ch' è peggio, non controllabile in quanto che i sigg. Hogston e Moore hanno voluto e saputo mantenere il segreto sul procedimento analitico da essi eseguito.

Questo stato di cose è conseguenza del difetto di un metodo ufficiale di analisi; difetto che si è fatto sentire maggiormente in seguito alla istituzione della Camera Agrumaria, ente creato per attenuare la crisi agrumaria della Sicilia e dare un incremento al commercio dei derivati del limone.

La Camera agrumaria, con lodevole iniziativa non volendo ricorrere a chimici stranieri per la titolazione del citrato di calcio, che era costretta a fare eseguire nelle operazioni di deposito di questa merce nei magazzini generali, affidò a chimici nostri le analisi; se non che, quando la Camera volle vendere all'estero la merce, trovò l'ostacolo di dover vendere in base ai risultati delle analisi Hogston.

Come conseguenza di questo fatto si ebbe talvolta che mentre la Camera riceveva in deposito una partita di citrato analizzata

dai suoi chimici e trovato per esempio a 64°, quella stessa partita era costretta a cederla per 62 perchè tanti gradi indicava il certificato Hogston senza ammettere alcuna spiegazione o controllo.

Metodi d'analisi del citrato di calcio ne sono stati proposti in varie epoche e da provetti analisti.

Il metodo classico è quello dettato da Warington, detto comunemente metodo inglese, per calcinazione od alla casse uola (¹), col quale si deduce la quantità di acido citrico dall'alcalinità delle ceneri del citrato dedotta l'alcalinità libera esistente. Questo metodo razionale nel suo principio, è applicabile al dosaggio dell'acido citrico nell'agrocotto opportunamente trattato e nel citrato di calcio chimicamente puro, come si preparava una volta in Inghilterra dall'agrocotto.

Il citrato di calcio preparato però dal succo fresco in Sicilia con lo scarto, e talvolta con limoni guasti, non riesce di quella purezza come l'ottenevano gl'inglesi in casa propria usando l'agrocotto ed il loro calcare.

Il succo di limone appena spremuto dal frutto è torbido e contiene, oltre ad acido citrico, zuccheri, pentosi, sostanze pectiche e colloidali. — Un tale succo, neutralizzato con calce che contiene, sia allo stato di idrato o di carbonato, sempre ferro, silice, allumina, magnesia ed in Sicilia quasi sempre stronziana, fornisce un citrato reso impuro di gommati, pectati, glucosati. specie di sali organici a basi diverse, sostanze in massima parte insolubili e che alla calcinazione forniscono basi che. ai fini dell'analisi col metodo Warington, vengono dosate come calce, che si trovava combinata con l'acido citrico, facendo calcolare quest'acido in tanta maggiore quantità quanta maggiore era la massa di sostanze estranee presenti.

La percentuale di questa specie di sali organici estranei nei citrati comuni, varia a secondo il processo di fabbricazione, se si adopera cioè del succo fermentato o no, se il succo proviene da limoni più o meno sani, a seconda l'età del frutto, la stagione di raccolta, a seconda che nella lavorazione si usò ossido o carbonato di calcio, a secondo il grado di alcalinità che nella lavorazione si raggiunse.

(¹) Ved. Allen Comm. Org. Analyis 3 Ed. VI p. 542. Annali Laboratorio Chimico centrale delle Gabelle Vol. V, p. 103.

Aggiungasi che il citrato di calcio commerciale, per quanto ben secco alla stufa. dopo un dato tempo o stagionatura. a seconda i locali più o meno umidi ove si conserva, per effetto di alcune muffe e fermenti speciali comincia a subire qualche alterazione. Piccole quantità di acido citrico si decompongoo in acetati, lattati ecc. sali organici che non sono più citrati, ma che agli effetti dell'analisi col metodo Warington verrebbero dosati come tali.

Un ultimo e non lieve errore si commette analizzando i citrati col metodo Warington per la presenza dei solfati insolubili provenienti dalla calce di lavorazione. dal succo o fraudolentemente aggiunti al citrato. I solfati nella calcinazione. seguendo il processo Warington. vengono in parte ridotti in sulfuri e questi, nella determinazione alcalinimetrica, si comportano come i carbonati generando acido solfidrico.

Dalle considerazioni anzidette si rileva quanto il metodo Warington riesce difettoso per l'analisi dei citrati commerciali. potendo talvolta l'analizzatore calcolare una non lieve quantità di acido citrico in più di quella realmente esistente nel citrato in esame.

Altro metodo d'analisi del citrato di calcio fu proposto nel 1899 da Soldaini e Bertè [1].

Questi chimici, dopo aver fatto rilevare gli errori a i quali si può andare incontro nel computo dell'acido citrico, in relazione alla quantità d'acqua igroscopica presente nel citrato, proposero di esaminare il citrato. dopo averlo tenuto nel vuoto sull'acido solforico. Il loro metodo d'analisi poi consiste nello sciogliere in acido acetico un dato peso di citrato di calcio. filtrare, riprecipitare con soda. filtrare di nuovo. lavare, calcinare il tutto e pesare allo stato di carbonato di calcio od ossido.

Con questo procedimento gli AA. intendevano eliminare contemporaneamente all'esecuzione dell'analisi. le possibili sofisticazioni con solfato di calcio ed ossalato. Questo metodo però non ebbe fortuna per cause molteplici e principalmente per le perdite non lievi causate dai lavaggi con l'acqua, chè il citrato di calcio per quanto creduto insolubile nell'acqua calda in ispecie. è invece solubile in questo veicolo nella proporzione di 0.15 a 0.18 per cento di liquido. Oltre di che nella pesata della calce finale. dalla quale

(1) Ved. Gazzetta Ch. Italiana V. XXXIX p.

si deve dedurre la quantità di acido citrico combinato, non essendo il residuo di calcinazione formato di calce solamente, ma impuro di silice, allumina, ferro, stronziana ecc. sostanze a peso molecolare diverso della calce, il computo dell'acido citrico deve non riuscire esatto.

Altro metodo proposto fu quello col quale veniva trasformata la calce presente nel citrato in solfato, pesando in seguito questo sale e sottraendo la percentuale dovuta al carbonato in eccesso che veniva dosato previamente come è dètto nel metodo Warington.

Questo metodo oltre alle cause di errore alle quali può condurre, per le molteplici operazioni da eseguire, erra nel peso del solfato di calcio e conseguentemente nel computo dell'acido citrico, perchè il presunto solfato di calcio contiene solfato di stronziana, silice ecc.

In seguito alla pubblicazione del 1899 i chimici Soldaini e Bertè modificarono il procedimento analitico (1). Essi dicono: Gramma uno di citrato finissimamente polverizzato viene stemperato in un Erlenmayer in cc. 10 di acqua, si scalda e si aggiungono una ventina di gocce di acido cloridrico D 1,18 fino a dissoluzione, si neutralizza, dopo raffreddamento, con idrato potassico in presenza di fenolftaleina fino a marcata alcalinità e si aggiungono quindi cc. 3 di acido acetico. Si filtra e si lava fino a che il filtrato non reagisce più acido. Si evapora tutto il filtrato in capsula di porcellana a bagnomaria fino a secco, si riprende con la quantità giusta di acqua di calce, recentemente filtrata e bollente, per avere la reazione alcalina, si stempera bene la massa secca e si filtra per imbuto a caldo in un filtro di 9 cm. che non dà quasi ceneri, lavando poi con tanta acqua bollente d'avere cc. 55 di filtrato.

Il filtrato viene reso acido con qualche goccia di acido cloridrico diluito e portato a secchezza. Si alcalinizza il residuo lievemente con acqua di calce e si filtra raccogliendo ancora del citrato in apposito filtricino. Così si continua il trattamento fino a che si giudica che tutto il citrato di calcio esistente è stato rac-

(1) Vedi Annali del Laboratorio chimico della Camera di commercio ed arti di Messina, giugno 1908.

colto. I filtri con i precipitati vengono, dopo essicati, calcinati e nel residuo si dosa l'alcalinità con acido cloridrico $N/_2$ e dal risultato, moltiplicando per 0,035 si ottiene la quantità di acido citrico contenuto nel saggio e si riporta a 100.

Questo procedimento, tendente principalmente a purificare per quanto è possibile il citrato di calcio in modo di ottenere con la calcinazione la quantità reale di base combinata con l'acido citrico, riesce di una tale lunghezza da non essere compatibile il tempo che si richiede per lo espletamento di un'analisi con le esigenze del commercio, senza contare le cause di errori dovute ai lavaggi effettuati con acqua di calce e all'esigua quantità di citrato adoperata per l'analisi.

Altro metodo venne pubblicato in seguito, detto metodo al piombo o per precipitazione, esso è riportato negli Annali del Laboratorio Chimico della Camera di Commercio di Messina ed anche in quelli del Laboratorio Chimico delle Gabelle. Si basa sul dosaggio diretto dell'acido citrico per via acidimetrica.

Un dato peso di citrato di calcio si trasforma per ebollizione con carbonato potassico in citrato alcalino, si neutralizza l'eccesso di alcalinità con acido acetico e si precipita l'acido citrico con soluzione d'acetato di piombo.

Il citrato di piombo si decompone con acido solfidrico, quindi la soluzione acida si concentra e si titola con $KHO/_{10}$ in presenza di fenolftaleina.

Dall'acidità calcolata si detrae quella dovuta all'acido solforico eventualmente presente. Per conoscere la quantità di solfati nel soluto neutro si procede alla determinazione per pesata dei solfati.

Questo metodo d'analisi razionalmente esatto, nella pratica non riesce tale a causa di varie cause di errori alle quali si va incontro nelle molteplici operazioni.

Uno studio comparativo fatto da V. Olivieri ([1]) tra il metodo per calcinazione ed il metodo per precipitazione al piombo mette in rilievo la inferiorità del metodo al piombo col quale dice si ottengono perdite di acido citrico che vanno dall'1,50 al 3,50 % a secondo la durata dei lavaggi e la quantità di liquido impiegato.

([1]) Vedi Gazz. Ch. Ital. Vol. XXXIII, pag. 139.

Lo scorso anno dai signori L. e I. Gadais fu proposto un nuovo metodo di analisi dei citrati di calce e succhi di limone [1]. Questi AA. sciolgono in acido cloridrico bollente un dato peso di citrato, portano a volume la soluzione dopo raffreddamento, filtrano un aliquota, neutralizzano con soda $N/_4$ esente di ferro e di carbonati, aggiungono soluzione di cloruro di calcio e concentrano, quindi filtrano e lavano 7 o 8 volte con acqua bollente fino a che non si riscontrano più cloruri nel filtrato. La capsula e la bacchetta usate, che possono avere attaccato un po' di citrato di calce si trattano con qualche goccia di acido cloridrico normale ed il soluto si unisce alle acque di lavaggio, si concentra, si ricava nuovo citrato di calcio che si raccoglie e si lava in altro filtricino. Si ripete il trattamento come avanti fino a quando non v'è più citrato di calcio da precipitare, ciò si vede aggiungendo alle ultime acque di lavaggio concentrate un egual volume d'alcool a 95°.

Se non si ottiene precipitato vuol dire che tutto il citrato è stato raccolto e si procede alla calcinazione e dosaggio alcalinimetrico del residuo.

Questo metodo d'analisi diversifica poco da quello che precedentemente avevano esposto Soldaini e Bertè. La esecuzione richiede un tempo non indifferente ha però il vantaggio sul metodo Soldaini di assicurarsi che la precipitazione è stata fatta completamente usando perciò l'alcool a 95°.

Il D. Patanè propose anch'egli un metodo d'analisi a mezzo del quale trasforma il citrato di calcio in citrato alcalino e poi dalla soluzione riprecipita il citrato di calcio per aggiunta di cloruro di calcio, concentra, raccoglie e calcina, dalle ceneri deduce la quantità di acido citrico.

Di questo metodo molto simile a quello proposto dai sig. Gadais, ma più imperfetto, lo stesso Dott. Patanè ebbe a dire: Il processo è complicato e di difficile esecuzione oltre a ciò il fatto che la decomposizione avviene in seno ad un liquido spumante e bollente può indurre delle perdite per proiezioni. In seguito il Dott. Patanè modificò opportunamente il metodo proposto precedentemente da Soldaini e Bertè. La modificazione consiste essen-

(1) Bulletin de la Société chimique de France 20 marzo 1909, IV Serie 1. V e VI, N. 6, pag. 287.

zialmente nel riprendere il residuo della evaporazione contenente il citrato di calcio con alcool a 45°, anzichè con acqua di calce, e lavare con lo stesso alcool. Questa modificazione al metodo Soldaini-Bertè ha eliminata la causa d'errore dovuta per quel metodo ai lavaggi prolungati con soluto acquoso.

Questo metodo che, cautamente condotto e adoperando alcool a 80 %, anzichè ai 46 %, dà risultati costanti nelle varie determinazioni, riesce lungo nella esecuzione e richiede minuziose cure per non condurre ad errori, oltre a che per ogni operazione bisogna consumare con gli ordinarli reattivi e soluzioni titolate, almeno cc. 100 di alcool.

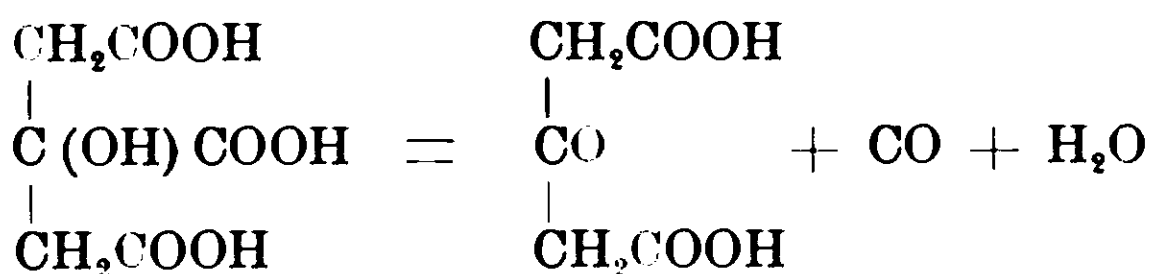
« Dallo esame dei varii metodi rapidamente esposti si rileva « che, eccettuato l'ultimo proposto dal Dott. Patané, ch'è una op- « portuna modificazione di quello Soldaini e Berté, nessuno è scevro « di errori più o meno apprezzabili, che il metodo del Dott. Patané « richiede per la esecuzione, oltre ad un tempo non compatibile « con le esigenze del commercio, minuziose cure per non incorrere « in errori, ed una maggiore spesa per il consumo dei reattivi.

« Il fatto della mancanza di un metodo analitico che alla e- « sattezza della determinazione avesse accoppiato la rapidità d'ope- « razione, fu quello che mi spinse a studiare onde risolvere il « quesito ».

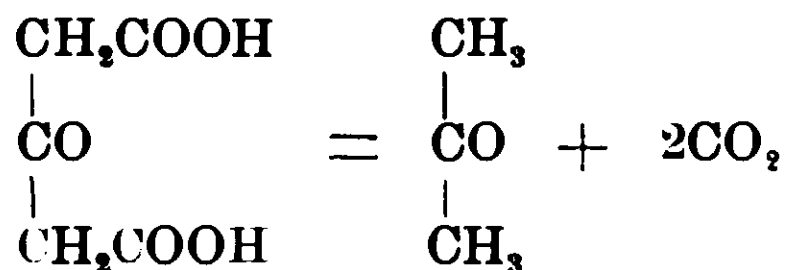
Principio del metodo.

« Il metodo d'analisi da me ideato si fonda sul dosaggio diretto « dell'acido citrico messo in libertà dal citrato di calcio o da qual- « siasi sua combinazione con altre basi. »

In una nota pubblicata anni addietro (1) a proposito della ricerca dell'acido citrico nei vini, sapendo come quest'acido per azione dell'acido solforico concentrato viene scisso in acido acetondicarbonico, ossido di carbonio ed acqua nel senso della equazione seguente:

$$\begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ C(OH)COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} + CO + H_2O$$

(1) Gazz. chim. ital. vol. XXXI.

e come in seguito ad ulteriore riscaldamento, l'acido acetondicarbonico viene scisso in acetone ed anidride carbonica così:

$$\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2CO_2$$

deducevo appunto la presenza dell'acido citrico dalla formazione dell'acetone.

Partendo da quest'ordine di fatti, pensai che si sarebbe potuto dedurre la quantità di acido citrico contenuta in un citrato dalla quantità di ossido di carbonio prodotto quando esso veniva trattato opportunamente a caldo con acido solforico concentrato.

Si trattava quindi di raccogliere con esattezza l'ossido di carbonio fornito da una data quantità di citrato. All'uopo ho ideato l'apparecchio qui sotto descritto, nel quale faccio avvenire la reazione dell'acido solforico sul citrato: il gas ossido di carbonio che si sviluppa può essere misurato in un azotometro.

Descrizione dell'apparecchio.

L'apparecchio da me ideato è tutto in vetro ed è formato di due pezzi *A* e *B*. Il pezzo *A* a mezzo di cappello a buono smeriglio *C*, viene attaccato alla bevuta Erlenmeyer *B* della capacità di cc. 150, ed è formato di una specie d'imbuto a rubinetto con graduazione di 5 in 5 cc. per uno spazio di 50 cc.

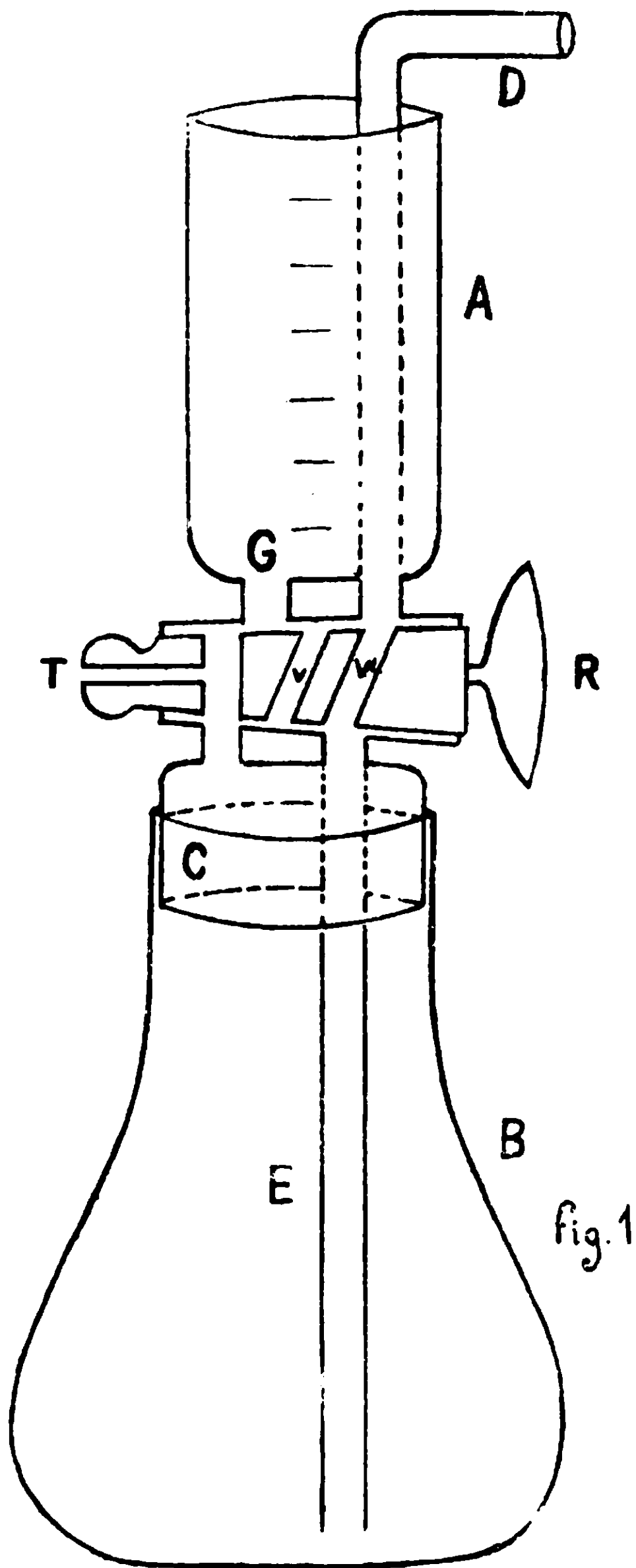
Nell'interno *A* passa un tubo adduttore *D*, saldato al fondo dello imbuto, in corrispondenza di altro tubo *E* saldato nello interno di *C*, e che arriva a qualche millimetro dal fondo dell'Erlenmeyer (fig. 1ª).

Tra l'imbuto e il cappello *C* è posto il rubinetto *R* a tre vie, delle quali due obblique *v* e *v'*, ed una a *T*.

La disposizione del rubinetto è tale che esso trovandosi nella posizione 1ª, permette la comunicazione del tubo *D* per *v'* col tubo *E* e con l'interno della bevuta Erlenmeyer e questa con l'esterno seguendo la *FT*.

Facendo poi girare il rubinetto di 180° esso passa nella posizione 2ª, la quale permette che l'imbuto *A* comunichi per *v* con *E*

e con l'interno della Erlenmeyer e questa, sempre per *F1*. col-
l'esterno.

D
A
G
T
R
C
B
E
fig. 1

Pratica dell'analisi.

Nella Erlenmeyer *B* si pesano gr. 2 di citrato di calcio ben campionato e si umettano con acqua per scacciare dalla polvere l'aria interstiziale.

Si attacca il pezzo *A* con *B*. e si pone l'apparecchio sopra un bagno di amianto:

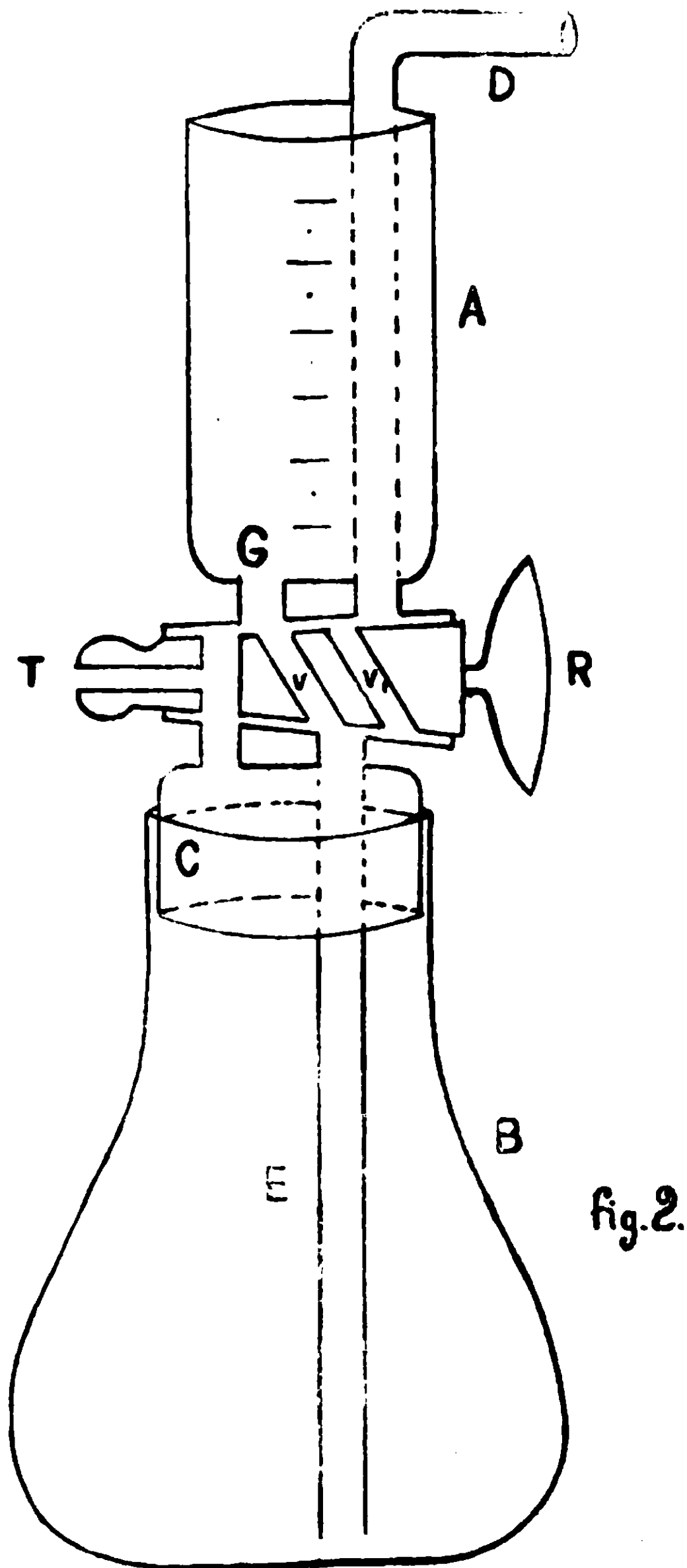



Fig. 2.

BREVETTATO

A mezzo del tubo *D*. tenendo il rubinetto *R* nella 1ª posizione, si fa pervenire nella Erlenmeyer una corrente di anidride carbonica per tanto tempo quanto occorre onde esser certi d'aver

scacciata dall'apparecchio tutta l'aria ; il che si controlla attaccando, a mezzo di tubo di gomma, il rubinetto *R* con l'azotometro ove trovasi potassa in soluzione acquosa (1 : 5) ed osservando che il gas proveniente da *R* sia completamente assorbito dalla soluzione potassica.

Scacciata l'aria dall'apparecchio, tenendo sempre *R* nella posizione 1ª si versa nell'imbuto *A* dell'acido solforico concentrato fino al tratto zero. Si gira quindi *R* per 180° in modo che assuma la posizione 2ª ciò permette che l'acido solforico a mezzo del tubo *F* e la coda *E* pervenga sul citrato di calcio nel fondo dell'Erlenmayer, mentre il gas anidride carbonica contenuto nella Erlemeyer spostato dall'aci io solforico con quell'altro che può svilupparsi dai carbonati eventualmente presenti nel citrato, sfugge per *7*, e vien · assorbito dalla potassa dell'azotometro.

Fatti entrare nell'apparecchio cc. 25 di acido solforico si gira di nuovo il rubinetto *R* nella 1ª posizione continando l'immissione d'una lenta corrente di anidride carbonica a mezzo del tubo *D*. Si comincia quindi lo scaldamento dell'Erlenmayer con piccola fiammella, essendo sufficiente la temperatura di 80°-100° perchè avvenga la decomposizione dell'acido citrico. Una temperatura più elevata non produce inconvenienti nel dosaggio, tutt'al più può far svolgere dell'anidride solforosa, specie quando si tratta di citrati non bene fabbricati, e ciò in conseguenza all'azione dell'acido solforico sulle sostanze pectiche e gommose dei citrati.

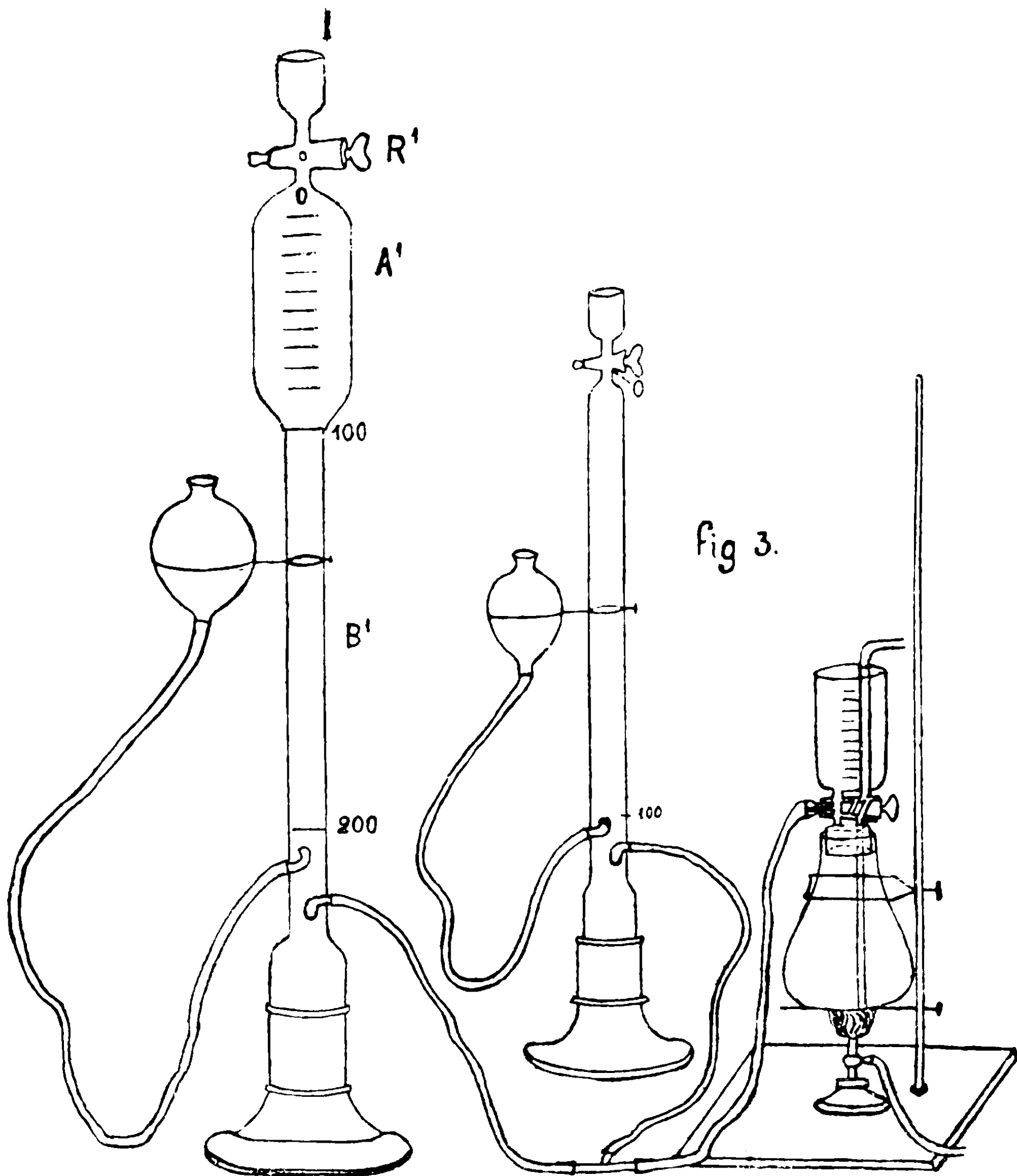
Talora l'abbondanza di queste sostanze estranee fa sì che venendo in contatto l'acido col citrato, pel calore sviluppato dalla reazione, si forma una schiuma voluminosa, carbonosa che minaccia di riempire tutta l'Erlenmayer mandando a monte la determinazione. In questo caso l'operatore, agitando opportunamente l'apparecchio, non scaldando da principio e facendo arrivare lentissima, a bolle, la corrente di anidride carbonica, può scongiurare facilmente il pericolo.

Il gas ossido di carbonico che si svolge nell'apparecchio dopo essersi lavato nella soluzione di potassa, viene raccolto nell'azotometro.

L'azotometro da me adoperato è di proporzioni doppie di quello ordinario di Schiff, perciò della capacità di cc. 200 (fig. 3ª). I primi

100 cc. vengono misurati da una bolla cilindrica *A'* divisa di 5 in 5 cc. e gli altri 100 cc. da una canna *B'* divisa in $^1/_5$ di cc.

Il rubinetto *R'* dell'azotometro è a tre vie per potere effettuare, quando si voglia, il travaso del gas raccolto.

R'
A'
0
100
200
B'
100
0
fig 3.

Quando non si nota più sviluppo di bollicine gassose dal liquido contenuto nell'Erlenmayor, si continua lo scaldamento e la corrente di anidride carbonica, fino a scacciare tutto il gas ossido

di carbonio da B: cioè fino a quando, pur agendo l'anidride carbonica, il volume del gas ossido di carbonio raccolto nell'azotometro si mantiene costante.

Raggiunto questo punto si stacca il tubo di gomma che unisce R con l'azotometro. e questo si lascia in riposo per mezz'ora prima di fare la lettura del volume del gas e la successiva correzione per la temperatura e press one secondo la nota formola

$$Vo = \frac{Vt - (H\text{-}h)}{(1 + \alpha t)\ 760}$$

Durante la mezz'ora di riposo si lava ancora ripetutamente il gas raccolto con soluzione di potassa che si fa pervenire nell'azotometro dallo imbutino I, e ciò per togliere qualsiasi traccia di anidride carbonica dal gas raccolto.

Dalla quantità di ossido di carbonio ottenuta si calcola la corrispondente quantità di acido citrico cristallizzato $C_6H_8O_7 . H_2O$ (p. m 210). tenendo presente che ogni gramma di acido citrico fornisce gr. 0,12333 di ossido di carbonio, che gr. 0,13333 di ossido di carbonio a 0° e 760 mm. di pressione corrispondono a cc. 106.3 di gas (considerato che un litro di ossido di carbonio pesa gr. 1 254); e perciò ogni cc. dello stesso gas preso a 0° e 760 mm., corrisponde a gr. 0,009407 di acido citrico cristallizzato.

La quantità di ossido di carbonio che si raccoglie nell' azotometro, partendo da gr. 2 di citrato commerciale si aggira tra i 130 e i 180 cc. secondo la ricchezza i acido citrico del citrato la pressione e della temperatura al momento della lettura del volume del gas.

La determinazione dell'acido citrico nei succhi concentrati di limone, si può fare benissimo come per i citrati, non solo dosando l' acido citrico libero ma anche quello eventualmente combinato. Per una tale determinazione invece si pesano nella Erlenmayer circa gr. 3 di agrocotto e si procede come per i citrati.

Qualora si giudichi che l'agroootto sia mal preparato, in modo che possa contenere acido aconitico, converrà precipitare dalla soluzione neutra il citrato di calcio aggiungendo cloruro di calcio, concentrare. riprendere il residuo con alcool al 90 per cento, filtrare e trattare il precipitato come si disse per i citrati.

Tralascio per brevità di esporre le numerosissime prove eseguite e i risultati avuti durante un anno di esperimento del me-

todo proposto, sia operando su acido citrico e citrato di calcio purissimi, che operando su citrati commerciali o citrati purissimi opportunemente mescolati con solfati, silice, allumina ecc.

Aggiungo solo che alla esattezza del dosaggio contribuisce ancora, oltre al principio scientificamente esatto, la sensibilità del metodo di dosamento potendosi apprezzare fino a $^1/_{10}$ di cc. di gas ossido di carbonio corrispondente a gr. 0,00094075 di acido citrico, sensibilità che non può raggiungersi con gli ordinari metodi di analisi acidimetrica nei quali $^1/_{10}$ di cc. di soluzione seminormale di acido cloridrico corrisponde a gr. 0,0035 di acido citrico.

Il procedimento analitico esposto, deve seguirsi sempre in assenza di tartrati ed ossalati, sostanze che, come si sa, fornirebbero pure nelle condizioni esposte dell'ossido di carbonio, e quindi l'analisi si fa sempre precedere dal saggio qualitativo.

Del resto è bene osservare che i citrati non contengono tartrati e tanto meno ossalati, nè ai fini dell'analisi esposta credo convenga una sofisticazione poichè riuscirebbe poco rimunerativa e col pericolo di vedersi rifiutata la merce.

Con l'esposto procedimento analitico credo d'aver risolto il doppio quesito di accoppiare all'esattezza della determinazione dell'acido citrico nei citrati di calcio e nell'agroootto, la rapidità dell'operazione, potendosi espletare in due ore, e meno ancora, una analisi: disponendo poi di varii apparecchi che agiscono nello stesso tempo in due ore si possono eseguire varie analisi.

Per ogni apparecchio terminata una determinazione si può subito cominciarne un'altra sostituendo alla Erlenmayer *B* un'altra Erlenmayer con nuovo citrato di calcio pesato. A tal uopo ogni apparecchio è fornito di altre 2 o 3 Erlenmayer di ricambio che si adattano al pezzo *A*.

Il metodo da me adottato è tale da permettere nello stesso tempo di eseguire sulla stessa quantità di grammi 2 di citrato di calcio, la determinazione dei carbonati ove questa fosse richiesta pel dosaggio del carbonato di calcio libero: e pertanto basta mettere tra l'apparecchio generatore e l'azotometro che possiamo chiamare gas-citrometro, un tubo a T con rubinetto a tre vie come mostra la figura 3ª.

Le tre braccia del tubo a T comunicano, uno con l'apparecchio

generatore, uno col gas-citrometro ed il terzo con un azotometro Schiff ordinario. Ecco come si opera:

Si pesano nella Erlenmayer i gr. 2 di citrato di calcio: si monta l'apparecchio dopo avere umettato con acqua il citrato e si comincia a fare agire il gas anidride carbonica. Si discaccia tutta l'aria dall'apparecchio, facendola uscire dall'azotometro ove è posta dell'acqua distillata che si satura di anidride carbonica. Con opportuna manovra si scaccia pure l'aria contenuta nel tratto del tubo a T collegato al gas-citrometro.

Quando si è certi che tutta l'aria è stata scacciata, si sospende da *D* l'immissione di anidride carbonica, e dopo sufficiente riposo, si osserva la temperatura, si versano nell'imbuto A cc. 25 di acido cloridrico concentrato che si fanno cadere nella Erlenmeyer manovrando il rubinetto *R*.

Per ragioni facilmente comprensibili per decomporre i carbonati, credo preferibile l'uso dell'acido cloridrico a quello solforico. L'acido cloridrico, venendo in contatto del citrato, decompone i carbonati in esso esistenti; facendo svolgere l'anidride carbonica che si raccoglie nell'azotometro.

Quando sembra cessato lo svolgimento del gas si agita l'Erlenmeyer *B* per rinnovare la massa, si fa stabilire l'equilibrio di temperatura e si fa la lettura del volume di anidride carbonica raccolta.

Da tale volume si detraggono cc. 25 dovuti all'acido cloridrico introdotto nell'Erlenmeyer e dal rimanente, fatta l'opportuna correzione per la temperatura e pressione, si calcola la quantità di carbonato di calcio corrispondente, sapendo che cc. 1 di anidride carbonica alla temperatura di 0° e 760 mm. corrisponde a gr. 0,0049 di carbonato di calcio.

Terminato il dosaggio dei carbonati, si mette in comunicazione l'apparecchio col gas-citrometro, manovrando opportunamente il rubinetto del tubo a T. Si fa quindi pervenire entro la Erlenmeyer l'acido solforico e si continua la determinazione per il dosaggio dell'acido citrico, come si disse avanti.

Ad evitare calcoli e correzioni di volume dei gas che si raccolgono, nelle determinazioni, si può far uso di un tubo barometrico ove trovasi sull'acqua una quantità nota di aria della quale

si conosce il volume esatto a 0° e 760 mm. operando poi, come è prescritto, per l'uso del gas volumometro di Lunge.

Si può anche, partendo da una quantità esattissimamente pesata di acido citrico purissimo, raccogliere in un azotometro la quantità di ossido di carbonio che da esso per decomposizione si ricava e tenere questa quantità di gas come termine di paragone.

Il gas-citrometro Spica è costruito in due modelli e messo in vendita dalle Ditte Martignoni e Mela di Genova e Zambelli di Torino.

Catania, luglio 1910, Istituto Agrario Siciliano « Valdisavoia ».

Tentativo di sintesi asimmetrica con la luce polarizzata circolarmente.

Nota di M. PADOA.

(Giunta il 28 luglio 1910).

Il problema della origine naturale dei corpi otticamente attivi fu posto fin dai tempi di Pasteur. Questi pensava che per la formazione di un corpo otticamente attivo in una reazione, occorresse l'intervento di un' *azione di dissimmetria* che poteva essere anche fisica.

Le Bel e Van't Hoff suggerivano a tal uopo l'uso della luce polarizzata circolarmente fatta agire in modo da produrre corpi otticamente attivi.

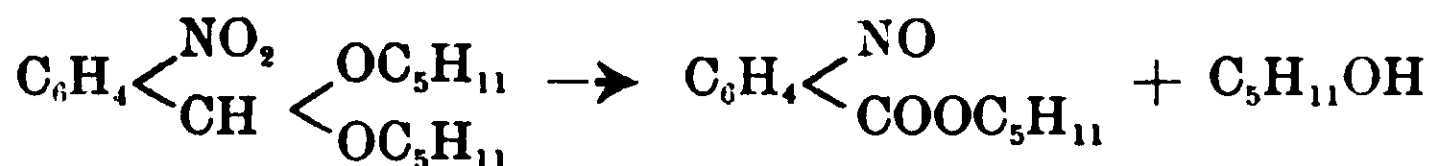
La luce polarizzata circolarmente appare infatti come uno dei mezzi più frequenti di cui possa valersi la natura; secondo A. Byk [1] essa, che si trova sempre commista alla luce ordinaria, deve certamente condurre al risultato desiderato. In questo senso fece dei tentativi Cotton [2], che dà anche un istruttivo resoconto dello stato attuale della questione.

Il Cotton tentava di rendere attive soluzioni di racemato di rame facendovi agire la luce polarizzata circolarmente e pensando

[1] Berichte, XXXVII, 4696.
[2] Journal de Ch. Phys., 1909, 81.

che l'uno dei due componenti otticamente attivi venisse distrutto più rapidamente dell'altro — e ciò in corrispondenza del diverso potere assorbente degli antipodi ottici rispetto alla luce polarizzata destra e sinistra. Queste esperienze ebbero risultato negativo.

Freundler [1] pensò di far agire la luce polarizzata circolarmente sull'acetale amilico *r* dell'aldeide o-nitrobenzoica. Si forma, secondo la reazione di Ciamician e Silber, l'etere amilico dell'acido o-nitrobenzoico e dell'alcool amilico.

$$C_6H_4<^{NO_2}_{CH<^{OC_5H_{11}}_{OC_5H_{11}}} \longrightarrow C_6H_4<^{NO}_{COOC_5H_{11}} + C_5H_{11}OH$$

Ma nessuno dei due prodotti risultò otticamente attivo.

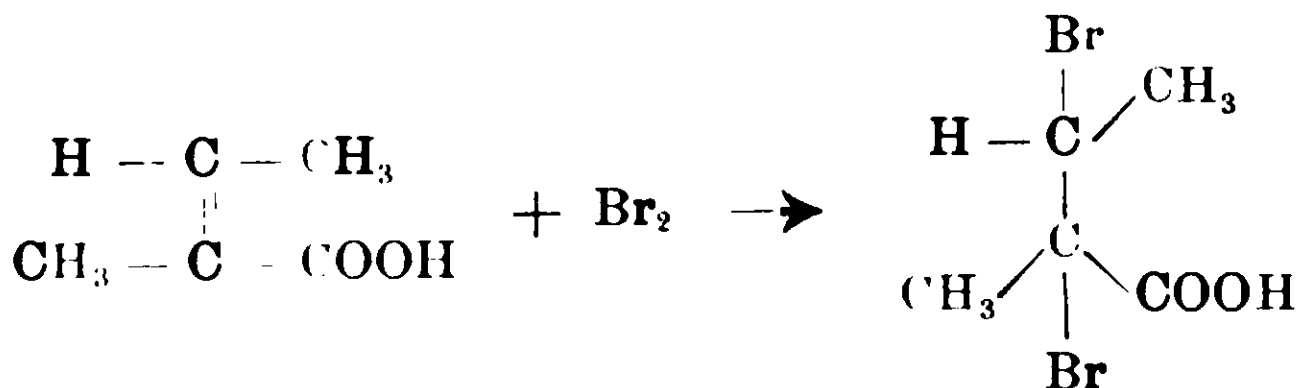
Henle e Haakh [2] partirono pure da due acidi contenenti atomi di carbonio asimmetrico:

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup CN \\ & C & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup C(Cl)(CH_3)COOH \\ & C & \\ Cl \diagup & & \diagdown COOH \end{matrix}$$

Da questi, per azione della luce polarizzata circolarmente, eliminarono anidride carbonica utilizzando l'azione catalitica dei sali d'uranile. Ma non ottennero che corpi inattivi.

Io pensai che avrebbe avuto maggior probabilità di successo un tentativo fatto utilizzando una reazione nella quale avvenisse la formazione dell'atomo di carbonio asimmetrico. Come tale mi si presentò la bromurazione dell'acido angelico. Dico subito che però anche il mio tentativo si risolse negativamente.

Wislicenus [3] ha trovato che facendo agire il bromo sull'acido angelico, in modo che quest'ultimo si trovi sempre in eccesso, si hanno risultati completamente diversi, secondo che si agisce al buio o alla luce.

$$\begin{matrix} H - C - CH_3 \\ \| \\ CH_3 - C - COOH \end{matrix} + Br_2 \longrightarrow \begin{matrix} Br \\ | \\ H - C \diagup CH_3 \\ | \\ CH_3 \diagup C \diagdown COOH \\ | \\ Br \end{matrix}$$

(1) Bull. Soc. Ch. Fr. 1907, 657.
(2) Berichte, 1908, 4261.
(3) Liebigs Ann 272, 55.

Nel primo caso si forma quasi totalmente del bibromuro o dell'acido angelico; nel secondo caso quasi esclusivamente il corrispondente derivato dell'acido tiglico. Così, in esperienze a luce diffusa in ambiente ben rischiarato, Wislicenus ottenne 11,26 % del primo e 88,74 del secondo.

La formazione del derivato tiglico è dunque una reazione che risponde al requisito di essere determinata dalla luce; in essa si formano due atomi di carbonio asimmetrico. La reazione inoltre è più rapida delle altre citate, poichè con buona illuminazione può essere condotta a termine in un paio di ore; ciò diminuisce i pericoli della racemizzazione dei corpi attivi eventualmente formati.

Parte sperimentale.

L'acido angelico che mi occorreva lo estrassi da un olio di camomilla romana fornito dalla casa Schimmel e C. di Miltitz.

Dopo averlo saponificato con potassa a lieve calore, separai l'acido angelico dal tiglico, che era presente, in parte col metodo di Fittig [1], basato sulla diversa solubilità dei sali di calcio dei due acidi, e in parte col metodo di Wislicenus (che consiste nel far congelare la miscela dei due acidi). Ottenni dell'acido angelico che si separò in grossi cristalli dall'etere di petrolio e fondeva esattamente a 45°, come indica Wislicenus.

Anzitutto eseguii una prova di bromurazione nelle condizioni indicate da Wislicenus per ottenere il bibromuro dell'acido tiglico. Gr. 0.04 di acido angelico sciolti in 2 ccm. di solfuro di carbonio vennero esposti alla luce solare, mantenendo fredda la soluzione con ghiaccio. Gr. 0.08 di bromo sciolti in 2 ccm. di solfuro di carbonio, vennero aggiunti gradualmente. A bromurazione terminata, la soluzione svaporata lasciò un corpo cristallino che fondeva a 75°. Il p. f. del bibromuro tiglico puro essendo 87°,5, si vede che la bromurazione aveva condotto, conforme ai dati di Wislicenus, ad una miscela di bibromuro dell'acido tiglico e di bibromuro dell'acido angelico, in cui il primo si trovava presente in quantità assai preponderante.

Verificai poi, esaminandone al polarimetro una soluzione al 10 % in solfuro di carbonio, che l'acido angelico da me ottenuto non conteneva come impurità alcun corpo otticamente attivo.

(1) Liebigs Ann. *283*, 105.

Per eseguire l'esperienza di bromurazione alla luce polarizzata circolarmente, dovetti adottare una disposizione speciale, essendo necessario raffreddare con ghiaccio. La soluzione d'acido angelico, gr. 0,35 in 5 ccm. di solfuro di carbonio, era contenuta in un piccolo palloncino; nel collo di questo passava un tubo proveniente da piccolo recipiente di vetro munito di robinetto, nel quale si trovava una soluzione di gr. 0,70 di bromo in 5 ccm. di solfuro di carbonio.

Il palloncino si trovava nell'interno di una scatoletta di legno: il tubo del recipiente superiore passava attraverso un tappo che intercettava completamente la luce; nel fianco della scatoletta, in faccia al palloncino, era praticato un foro, di fronte al quale era applicato un grosso nicol provvisto di una lamina di mica $^1/_4$ d'onda spostata di 45° in senso negativo rispetto alla diagonale minore del nicol. Tale disposizione permette di ottenere, per una data lunghezza d'onda, dei raggi polarizzati circolarmente, per le altre lunghezze d'onda raggi più o meno ellittici. Per raffreddare convenientemente la soluzione feci costruire una cassetta che ne conteneva un'altra sospesa nel suo interno; un largo tubo faceva comunicare la cassetta interna coll'esterno, ponendo in quest'ultima la scatoletta di legno sopradescritta, provvista di nicol. Il raffreddamento si otteneva riempiendo di ghiaccio e sale il vano fra le due cassette.

Dopo aver preparato tutto quanto e aver lasciato che il raffreddamento divenisse sufficiente, si fece la bromurazione esponendo l'apparecchio alla luce solare. L'operazione ebbe la durata di ore 1 $^1/_2$ circa. La soluzione venne subito svaporata per eliminare traccie di bromo non combinato; ridisciolto il prodotto in ccm. 7 circa di solfuro di carbonio, lo esaminai al polarimetro in un tubo lungo cm. 10. Ma, entro i limiti degli errori d'osservazione, non potei osservare nessuna deviazione.

Cosicchè bisogna concludere che, anche in questo caso, la luce polarizzata circolarmente si manifesta inefficace allo scopo prefisso, oppure che la quantità di prodotto attivo formato è tanto minima da sfuggire all'osservazione, o ancora, che è avvenuta la racemizzazione.

Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

Sulla determinazione dell'arsenico e dei sali di ferro nelle acque minerali.

Nota di F. AGENO e N. GUICCIARDINI.

(Giunta il 10 agosto 1910)

Le ricerche seguenti traggono la loro origine dal problema che si presentò nell'analisi dell'acqua di Roncegno [1] e vanno considerate come un'estensione e una generalizzazione di tal problema. Nell'acqua di Roncegno sono disciolti sali ferrici e arseniati e. in quantità piccolissima, arseniti, sali ferrosi e sostanze organiche.

Il problema di non facile risoluzione era appunto la loro determinazione quantitativa. Nel caso dell'acqua di Roncegno il problema fu semplificato assai dal fatto che sia arseniti che sali ferrosi e sostanze organiche sono presenti solo in quantità minime, e il problema fu risolto in maniera completamente soddisfacente operando nel modo seguente. La riduzione totale a freddo col permanganato in soluzione solforica, determinata alla sorgente, fu considerata come dovuta a sali ferrosi e arseniti; la riduzione a freddo invece trovata per campioni prelevati da lungo tempo, e divenuta costante fu considerata dovuta ai soli arseniti; la differenza poi tra la quantità di permanganato ridotto a freddo e quella ridotto a caldo col metodo dello Schulze fu considerata dovuta a sostanze organiche. La quantità di arseniti così indirettamente calcolata risultò dello stesso ordine di grandezza di quella determinata direttamente mediante titolazione con iodio.

Le cose però cambiano totalmente di aspetto quando sali ferrosi, arseniti e sostanze organiche siano presenti in quantità rilevanti, paragonabili cioè ai sali ferrosi e agli arseniati.

In queste condizioni già a priori la riduzione a freddo del permanganato in soluzione acida, non si può più considerare come dovuta solamente ai sali ferrosi e agli arseniti. Per analogia a quanto si sa sui fenomeni d'induzione la reazione fra permanganato e sostanze organiche deve venir favorita dalla contemporanea

(1) R. Nasini, M. G. Levi e F. Ageno - Indagini chimico-fisiche e analisi dell'acqua ferrico - arsenicale di Roncegno. Atti R. Ist. Veneto, LXVIII, 1908-09 935.

ossidazione dei sali ferrosi e degli arseniti. Questi cioè debbono servire come trasportatori d'ossigeno, e in tal caso il dato che si ottiene pel permanganato consumato non ha evidentemente valore perchè può dipendere da molte circostanze, quali la minore o maggiore ossidabilità delle sostanze organiche. la diversa concentrazione delle soluzioni adoperate ecc.

Tutto questo risulta attendibile anche da quanto si è trovato nell'analisi dell'acqua di Roncegno. Li infatti la quantità minima di sali ferrosi e sostanze organiche sta ad indicare che l'ossidazione spontanea, mediante l'ossigeno disciolto, delle sostanze organiche, sotto l'induzione della reazione che decorre contemporaneamente dei sali ferrosi in ferrici, pure per azione dell'ossigeno disciolto, è già talmente progredita che in soluzione sono rimaste solo sostanze organiche non facilmente ossidabili e quindi, date le quantità minime presenti, la riduzione a freddo col permanganato appare con ogni probabilità dovuta solo a sali ferrosi e agli arseniti. Questi sono assai meno facilmente ossidabili che non i sali ferrosi. Quindi è logico supporre che se ambedue sono presenti solo in minima quantità, i primi scompaiono innanzi che i secondi comincino ad ossidarsi. Questa è la considerazione seguita nel determinare gli arseniti col permanganato: nell'acqua di Roncegno si è ammesso cioè che dopo un certo tempo solo il sale ferroso sia stato ossidato dall'ossigeno disciolto, mentre l'arsenito è rimasto inattaccato; considerazione pienamente convalidata dalla concordanza sperimentale trovata colla determinazione diretta. Tale considerazione però non vale più quando sali ferrosi e arseniti siano presenti in quantità rilevanti; per le medesime considerazioni già esposte nel caso delle sostanze organiche, è del tutto logico prevedere che l'ossidazione degli arseniti venga, anche in tal caso, favorita dalla contemporanea ossidazione dei sali ferrosi, e per quanto poco favorita, l'errore può essere rilevante essendo il metodo indiretto. Col metodo dello Schulze, titolando con permanganato in soluzione alcalina, si determinano gli arseniti e le sostanze organiche. Quindi nel caso dell'acqua di Roncegno si ha per differenza fra questo valore e quello precedente dovuto agli arseniti, la riduzione causata dalle sostanze organiche. Nel caso generale da noi esposto, se valgono le considerazioni

svolte, il metodo non ha più valore essendo inesatta la determinazione precedente.

Ora noi abbiamo provato sperimentalmente la validità delle considerazioni svolte, titolando a freddo e a caldo soluzioni miste di sale di Mohr, e sostanze organiche. Le numerose esperienze eseguite ci han convinto che è realmente impossibile determinare anche approssimativamente i sali ferrosi e le sostanze organiche in tal modo quando sono gli uni o le altre in quantità rilevante.

Rimane perciò determinato il problema da risolvere e anche la strada per la sua soluzione; scegliere un metodo per determinare i sali ferrosi insieme coi sali ferrici indipendente dalla presenza o no delle sostanze organiche e di arseniati e arseniti e che sia abbastanza facile sperimentalmente e pratico da potersi adoperare alla sorgente. Per questo la strada è già indicata nella Memoria citata sull'acqua di Roncegno. Ivi [1] è detto che il metodo al carbonato di bario è troppo complicato, così come lo descrive Fresenius, per potersi adoperare alla sorgente quando siano presenti solfati, come è il caso per l'acqua di Roncegno. Bastava dunque modificare il metodo, e trovare e provare sperimentalmente un procedimento che permettesse di determinare quantitativamente sali ferrici e ferrosi, arseniati e arseniti e sostanze organiche, anche in presenza di acido solforico e che fosse sufficientemente rapido e comodo.

Innanzi tutto una titolazione a caldo con permanganato eseguita alla sorgente ci dà la riduzione totale dovuta alle sostanze organiche, agli arseniti e ai sali ferrosi.

Per la determinazione indipendente di questi ultimi alla sorgente, seguendo il metodo Fresenius, è necessaria anzitutto la eliminazione preliminare dell'acido solforico. Quando infatti siano presenti carbonato di bario solido e solfato ferroso, in soluzione deve succedere qualche cosa d'analogo al caso ben studiato, nel sistema fra carbonati alcalini e solfato di bario o l'inverso. Parte del solfato di bario si trasforma in carbonato o viceversa e si arriva ad un equilibrio determinato dalle concentrazioni delle sostanze in soluzione. Nel caso nostro, siccome il carbonato ferroso è praticamente insolubile, si può prevedere che la reazione deve

[1] Pag. 955.

procedere oompleta, cioè se il carbonato di bario è in eccesso tutto il solfato ferroso si deve trasformare in carbonato, e se è in difetto tutto il carbonato di bario in solfato. Si devono quindi trovare dei forti errori in meno nella determinazione dei sali ferrosi quando non si sia eliminato l'acido solforico; ed è quel che noi trovammo con l'esperienza. L'eliminazione però dell'acido solforico in condizioni tali ohe il sale ferroso non possa ossidarsi si eseguisce facilmente eseguendo la precipitazione dell'acido solforico in soluzione leggermente acida per acido cloridrico in corrente d'anidride carbonica in una beuta di grandezza sufficiente chiusa da un tappo a tre fori: da uno di questi con un imbuto a rubinetto si fa gocciolare la soluzione di cloruro di bario; per il secondo passa un tubo a squadra che pesca nel liquido e per il quale passa l'anidride carbonica; il terzo serve all'uscita del gas. Si lascia raffreddare in corrente d'anidride carbonica, e a freddo si aggiunge carbonato di bario in quantità sufficiente stappando un momento la beuta. Si fa quindi la separazione del sali ferrici dai ferrosi. nel modo descritto da Fresenius.

La presenza del solfato di bario non è d'alcun impedimento. Conoscendo il ferro totale, con una determinazione indipendente, i sali ferrici si hanno per differenza.

La determinazione degli arseniati e degli arseniti è perfettamente analoga. Basta determinare l'arsenico totale e gli arseniti.

Per la determinazione dell'arsenico nelle acque e. come noi provammo, anche per le rocce e per le piriti arsenicali nell'analisi delle rocce di Roncegno, il metodo più rapido e comodo ed esatto, è quello descritto da W. Andrews e V. Faw. (Zeits. f. anorg. Ch. 62, 123) e fondato sulla reazione di Bettendorf. Si precipita allo stato di arsenico metallico aggiungendo da 2 a 5 volumi di una soluzione che viene preparata sciogliendo in un litro di acido cloridrico al 40 % 10 gr. di cloruro stannoso in cristalli e 40 gr. di acido tartarico.

Il liquido in cui si voleva far la determinazione veniva preventivamente ridotto a piccolo volume e introdotto in un palloncino a tappo smerigliato insieme alla soluzione di cloruro stannoso e mantenuto a 40° fino a completa precipitazione. Si filtra attraverso un filtro d'asbesto, lavando con acido cloridrico, e il precipitato

vien gettato insieme al filtro in un volume noto di una soluzione titolata di iodio a cui viene aggiunto bicarbonato sodico al 5 % perchè la soluzione rimanga neutra durante tutta la reazione. L'arsenico si ossida secondo l'equazione:

$$As + 5I + 7NaHCO_3 = Na_2HAsO_4 + 5NaI + 7CO_2 + 3H_2O$$

Si titola quindi lo iodio in eccesso con anidride arseniosa.

Il metodo offre il vantaggio di poter dosare piccole quantità di arsenico adoperando soluzione di iodio $\frac{N}{100}$ senza costringere quindi nel caso di determinazioni in acque minerali a concentrare forti quantità di soluzione. Adoperando soluzioni di iodio più concentrate si può dosare oltre gr. 0.1 di arsenico. Noi per l'acqua di Roncegno abbiamo eseguito la determinazione direttamente su 200 cc. di acqua trovando risultati concordantissimi con quelli forniti dal metodo Fischer Hufsmidt, che richiede invece che siano presenti quantità di arsenico più rilevanti e non è di manualità troppo facile.

La determinazione degli arseniti quando il liquido contiene sali di ferro richiede l'eliminazione di questi. Si può ottenere. precipitando con idrato e carbonato sodico e potassico all'ebullizione. Nel liquido filtrato, si determinano gli arseniti con una soluzione titolata di iodio trattando in precedenza la soluzione con anidride carbonica per trasformare l'idrato e il carbonato in bicarbonato.

Il procedimento è dunque il seguente:

1. Ossidazione col permanganato in soluzione acida. Otteniamo così il permangato corrispondente all'ossidazione dei sali ferrosi. degli arseniti e delle sostanze organiche.

2. Determinazione del ferro totale e dell'arsenico totale.

3. Determinazione dei sali ferrosi previa eliminazione dell'acido solforico nel modo descritto.

4. Determinazione degli arseniti.

Conoscendo il sale ferroso e l'arsenito otteniamo per differenza il permanganato corrispondente alle sostanze organiche.

La tabella seguente riporta una delle numerose determinazioni complete da noi eseguite. Come sostanza organica fu scelto l'ossalato di Sorensen.

	Calcolato	Trovato	Diff.
Arsenico totale.	0,2139	0,2142	+ 0,0003
Arsenico degli arseniti.	0,1068	0,1050	— 0.0018
Id. degli arseniati (diff.)	0,1071	0.1092	+ 0.0021
Ferro totale	0.3194	0,3200	+ 0,0006
Ferro dei sali ferrosi	0.1518	0.1534	+ 0,0016
Id. dei sali ferrici (diff.)	0,1676	0.1666	+ 0.001
Sostanze organiche (calcolate in in acido ossalico)	0.1534	0,1490	+ 0.0044

I risultati sono pienamente soddisfacenti.

Pisa, Istituto di Chimica generale della Università, marzo 1910.

I fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari.

II. Miscele ternarie isomorfe con una lacuna di miscibilità.

Memoria di N. PARRAVANO e G. SIROVICH

In una memoria precedente (¹) ci siamo occupati dei fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari in cui i binari che li compongono presentano tutti una curva di fusione continua compresa tra i punti di fusione dei due componenti. In questa memoria continuiamo il nostro studio discutendo l'andamento della cristallizzazione nei sistemi ternari appartenenti agli altri possibili tipi che abbiamo precedentemente enumerati.

Naturalmente limitiamo la nostra trattazione all'esposizione dei soli fatti nuovi in cui ci imbatteremo, e per tutto il resto rimandiamo il lettore a quanto abbiamo già svolto in precedenza.

In questo lavoro portiamo a compimento lo studio dei varii tipi di sistemi ternari da noi indicati. facendo sempre l'ipotesi che la lacuna di miscibilità sia una sola, allo stato solido. e limitata nel mezzo del triangolo delle concentrazioni. Continueremo in prossimi lavori la trattazione dei sistemi con più di una lacuna e sempre allo stato solido, o allo stato liquido e allo stato solido contemporaneamente.

(¹) Gazz. Chim. It., *41*, I. 417, (1911).

Tipo 1-1-2.

Facciamo notare che la deduzione dei diversi casi, oltre che dalle posizioni delle superficie ζ si può anche fare osservando le posizioni delle isoterme nel triangolo delle concentrazioni. Infatti il modo di presentarsi delle isoterme sul triangolo delle concentrazioni relativamente alla proiezione della linea binodale ci individua anche il modo in cui, con innalzamento di temperatura, avviene il contatto fra la superficie ζ_1 e la superficie di lacuna: così se la linea di solido tocca la linea di lacuna in un punto limite, il primo contatto della superficie ζ_1 con la superficie di lacuna deve avvenire nel piano limite relativo al punto limite sopra detto; se invece la linea di solido tocca la linea di lacuna in un altro punto, il contatto fra la superficie ζ_1 e la superficie di lacuna avviene nella parte rigata di questa e precisamente in un punto della generatrice che passa per il punto di contatto della linea di solido con la linea binodale. Perciò in generale procederemo nella trattazione solo considerando le posizioni delle dette isoterme nel triangolo delle concentrazioni.

Secondo Schreinemakers nel tipo che ora ci proponiamo di studiare si presentano tre casi: o il massimo si trova sul sistema binario BA, o sul sistema AC, o infine sul sistema CB. Un altro caso che Schreinemakers fa rientrare in questo tipo è quello in cui si presenti un massimo nel sistema ternario. Di questi casi noi prenderemo a considerare solo il secondo poichè gli altri, dopo quanto abbiamo detto nella prima memoria e dopo quanto staremo per dire, risultano di semplicissima deduzione.

Quando il massimo si ha nel sistema binario opposto a B bisogna distinguere con Schreinemakers due possibilità: o il massimo – a cui, come sappiamo, corrisponde un punto di solidificazione come di una sostanza unica — ha punto di fusione minore di B, o il massimo ha punto di fusione maggiore di B. Tratteremo solo di questo caso, in cui, se non vi è lacuna di miscibilità, le isoterme e le curve di solidificazione si debbono presentare come le ha già indicate Schreinemakers.

La discussione di queste è stata fatta completamente da detto autore. A noi interessa solo notare che nella fig. 9 di Schreinemakers

il punto R [1] individua un miscuglio che nel solidificare si comporta come una sostanza unica.

Per stabilire ora quel che succede quando compare la lacuna di miscibilità vediamo bene quale è la genesi del punto R. Quando le isoterme 1 (Schreinemakers loc. cit. fig. 8) si vanno ad incontrare in R, debbono concorrere in R le linee di liquido e di solido dei due rami, ciò che vuol dire che in quel punto le superficie ζ_l e ζ_s si toccano e quindi ammettono un piano tangente comune. Mentre prima dell'incontro, ai disopra del punto R, occupava la posizione più bassa la superficie ζ_s, dopo avvenuto il contatto del ramo di isoterma attorniante C con quello attorniante A, la posizione più bassa la occupa la ζ_l.

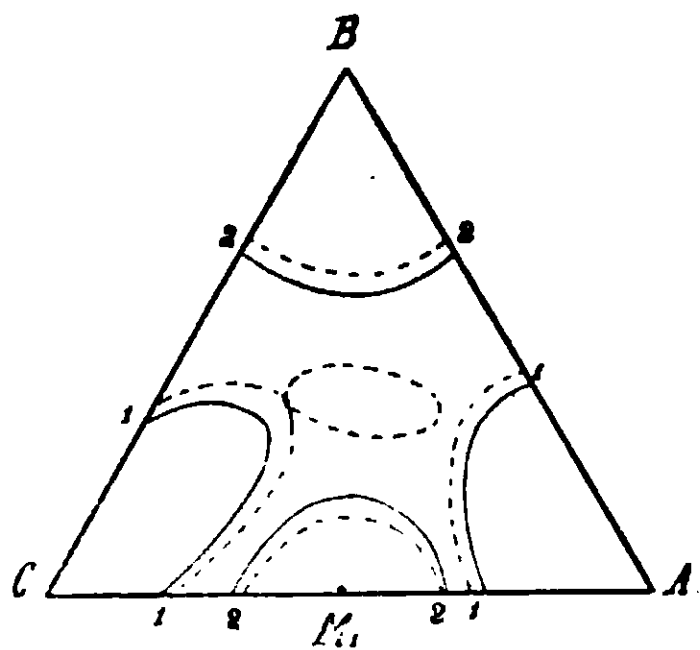
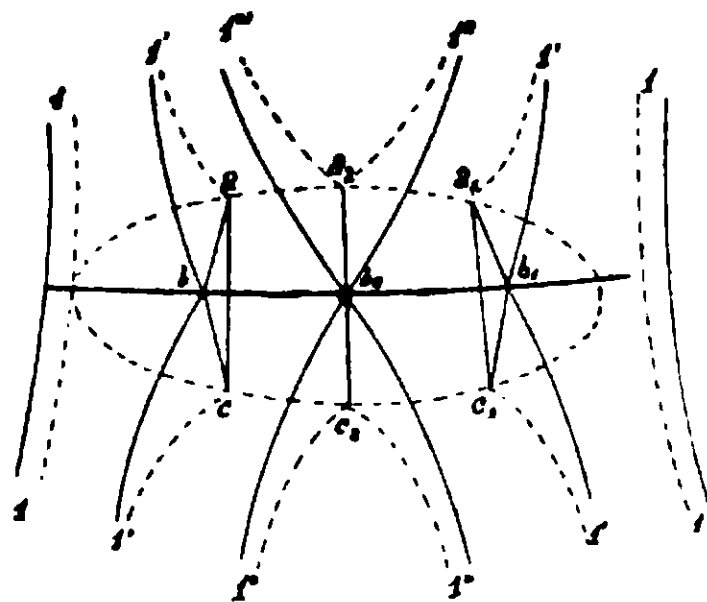



FIG. 1.

FIG. 2.

Quando si presenta la lacuna di miscibilità allo stato solido (fig. 1) può darsi il caso che la isoterma attorniante C vada a toccare la linea di lacuna in uno dei punti limiti, e con ulteriore innalzamento di temperatura interessi la linea stessa maggiormente; intanto però, se l'altro ramo attorniante A va a toccare la linea binodale nell'altro punto limite e con ulteriore innalzamento di temperatura si avanza entro questa, allora si presenta il caso della fig. 2. dove, per maggiore chiarezza, abbiamo segnato in grande la lacuna. Le isoterme prendono l'aspetto delle linee segnate con 1', ed i due rami comprendono due triangoli di tre fasi. I due triangoli che si volgono il lato di solido si vanno a mano a mano avvicinando finchè i due piani tangenti sia alla superficie ζ_l che alla superficie binodale vanno a coincidere, e allora i due triangoli si confondono in un unica retta $a_2 b_2 c_2$. Ciò importa che nel punto b'_2 la superficie ζ_l tocchi la superficie di

[1] Z. für Phys. Ch. 52, pag. 531 (1905).

lacuna, ed i piani che prima erano tangenti alle due superficie coincidano, toccando la ζ_1 precisamente in b'_2 e la superficie di lacuna lungo la generatrice a_2c_2. Con ulteriore innalzamento di temperatura la isoterma 1" si divide nuovamente in due rami allontanantisi dalla curva monovariante bb_2b_1, i quali, in seguito, vanno a prendere la posizione dei rami 2 della fig. 1 analoga a quella dei rami 2 della fig. 8 di Schreinemakers.

In generale i primi contatti della superficie di liquido con la superficie binodale avverranno, come si è supposto, nei due piani limiti; potrebbe però darsi il caso che si avesse contatto nella parte rigata di questa, ma si capisce come ciò possa succedere con molto minore probabilità. A noi basta perciò di averlo notato; non ci tratterremo oltre su questo, essendo nostra mira solo la trattazione dei casi più probabili. In ogni modo, dopo quanto abbiamo detto fin qui, ci sembra non sia difficile la deduzione anche dei casi meno probabili che tralasciamo.

Ritorniamo ora a considerare la fig. 2. Quando il punto b_2 va a cadere sul lato di solido, esso deve andare ad interessare un punto del segmento a_2c_2, e ciò lo si comprende facilmente, perchè, data la posizione relativa delle linee di solido e di liquido, dovendo le prime andarsi ad incontrare necessariamente nei rispettivi punti a_2 e c_2, se il contatto delle linee di liquido con la retta a_2c_2 avvenisse fuori del segmento a_2c_2, i rami delle isoterme di solido e di liquido, dalla parte in cui tale contatto avviene, avrebbero dovuto venire a congiungersi, ed allora si sarebbe trovato di già un punto analogo ai punto R di Schreinemakers, ed il caso non presenterebbe singolarità degne di nota.

Nell'ipotesi dunque che b_2 si porti su a_2 fra a_2 e c_2 i, cammini di solidificazione di prima specie si presentano simili a quelli segnati nella fig. 3. Essi formano due fasci, uno partente da B e l'altro da M_1. Questi due fasci alla loro volta si dividono ciascuno in tre gruppi: un primo gruppo si porta verso C, un secondo perviene sulla curva monovariante, ed un terzo si porta verso A. Tutto questo naturalmente nell'ipotesi che la tangente al cammino del vertice di liquido dei triangoli di tre fasi si mantenga costantemente entro il lato di solido del triangolo stesso; ma questa ipotesi è assai probabile, dato che, siccome (fig. 2) b_2 deve andare a cadere fra a_2 e c_2, almeno nei pressi del punto b_2, ossia del punto M

della fig. 3, la tangente al cammino di b deve essere compresa nel lato di solido.

Il fascio che parte da B e giunge in A è diviso da quello che parte da M_1 e giunge pure in A da una curva che distaccandosi da r va ad A, e segna i cammini di solidificazione dei miscugli che giungono in r (fig. 3) e di quelli che si trovano sulla curva stessa; parimenti il fascio che parte da B e giunge a C è diviso da quello partente da M_1 e giungente in C da una curva che distaccandosi da s va a C, e che segna i cammini di tutti i liquidi che portano la loro composizione in s e di quelli che si trovano sulla curva stessa. I liquidi invece che giungono sulla rMs seguendo sia cammini che partono da B, sia cammini che partono da M, la percorrono sino in r od in s, e precisamente

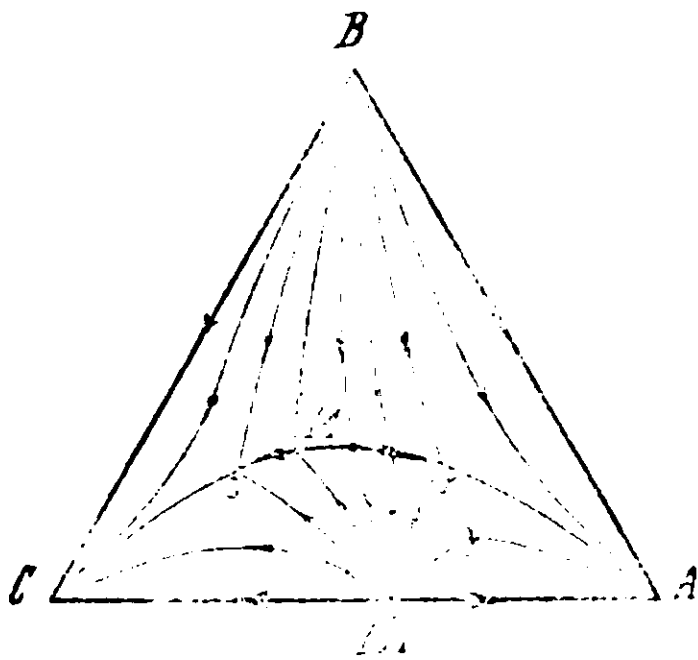



FIG. 3.

quelli che giungono sul tratto Mr portano la loro composizione in r, e quelli che giungono sul tratto Ms portano la loro composizione verso s. Una sola linea di solidificazione parte da B e giunge in M, e una sola da M_1 e giunge pure in M. I liquidi che percorrono queste linee giunti in M solidificano ivi completamente mantenendo, durante la solidificazione, costante la loro composizione, la quale è data da b_2 (fig. 2): essi nel solidificare danno origine a due solidi di composizione a_2 e c_2. La ragione di questo sta nel fatto che, trovandosi il punto b_2 sul segmento di retta che unisce a_2 e c_2, e dovendo il liquido b_2 separare i due solidi a_2 e c_2, la composizione di esso non varia, e la solidificazione deve avvenire completamente alla temperatura per la quale vale l'isoterma 1''.

Il miscuglio b_2 si comporta rispetto ai due a_2 e c_2 come un eutettico di un sistema binario rispetto ai componenti, e vedremo in seguito che il fenomeno dell'eutettico binario porta con sè la stessa particolarità geometrica, ossia la coincidenza del vertice di liquido del triangolo di tre fasi col lato di solido in un punto di questo compreso fra i vertici di solido.

Circa la solidificazione di seconda specie in questo e nei casi seguenti non ne tratteremo che in quanto essa presenti singolarità degne di nota.

In questo caso per tutti i miscugli appartenenti al segmento a_2c_2 quando si presenti solidificazione di seconda specie, la separazione secondaria si compie a temperatura costante. Si comprende perciò facilmente come il punto b_2 lo si possa individuare prendendo a considerare la durata dell'arresto della temperatura durante il raffreddamento dei diversi miscugli fusi, perchè un miscuglio b_2 non ha il gomito corrispondente alla separazione primaria, ed ha invece il tempo massimo di fermata (naturalmente nell'ipotesi che si sperimenti sempre con la stessa quantità in peso dei diversi miscugli).

Il solido di cristallizzazione presenta una particolarità in cui ci imbattiamo ora per la prima volta, e cioè la superficie di fusione incontra quella di solidificazione in un punto interno al prisma, e la incontra precisamente sulla ordinata per M. Qui dunque la curva monovariante incontra la parte rigata della superficie di solido, e sebbene il punto M rappresenti un massimo, sia per la curva monovariante che per la generatrice per M della superficie di solido, pure si incontrano ivi. La superficie di fusione decorre da B ed M_1 ad M, e da qui ad A ed a C, e così pure fa la superficie di solidificazione. La superficie di lacuna non presenta singolarità.

Se la lacuna si riduce ad un punto, se cioè la superficie di lacuna presenta un punto critico, la superficie di solido invece di intersecarla può toccarla, ed allora si comprende che, dovendo la superficie di liquido toccare la parte rigata della superficie di solido entro la lacuna che in questo caso — come si è già detto — si è ridotta ad un punto, la superficie di liquido deve venire a toccare quella di solido nel punto di contatto di questa superficie con la superficie di lacuna, e si ricade nel caso già trattato da Schreinemakers.

Se la lacuna di miscibilità viene invece toccata da un solo ramo delle isoterne allora possono aversi tutti i casi visti nella prima memoria, e il punto R di Schreinemakers si presenta ugualmente. I fenomeni, che in questo caso si manifestano, possono dedursi con considerazioni analoghe a quelle da noi esposte in precedenza, ragione per cui ci dispensiamo dal ripeterle.

Tipo 1-1-3.

Schreinemakers deduce questo dal tipo immediatamente precedente, solo facendo alcune avvertenze sul modo di considerare le figure. Noi, sia perchè con inversione perfetta, come ha fatto Schreinemakers nel suo caso, non verremmo a trattare perfettamente il caso della unica lacuna di miscibilità allo stato solido, sia perchè, come vedremo, ci si presenteranno dei nuovi rapporti, non possiamo fare altrettanto, e quindi, cominciamo col supporre che il minimo m_1 si presenti nel sistema binario BA (fig. 4).

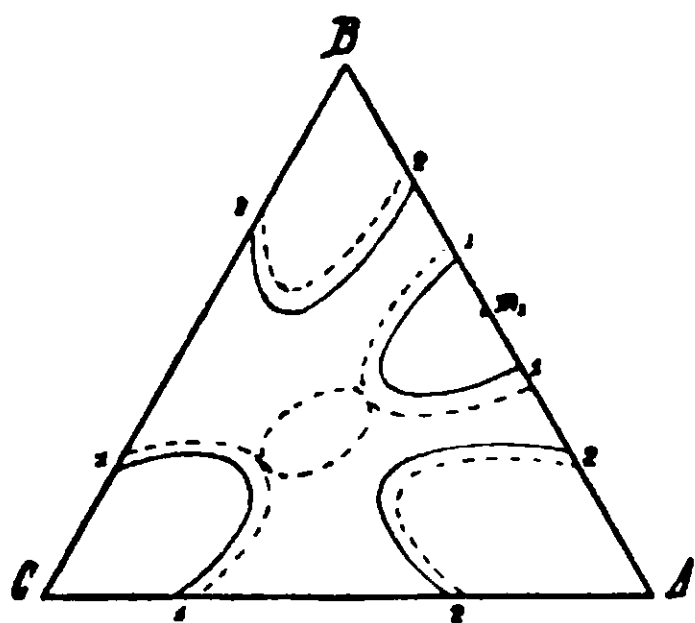



FIG. 4.

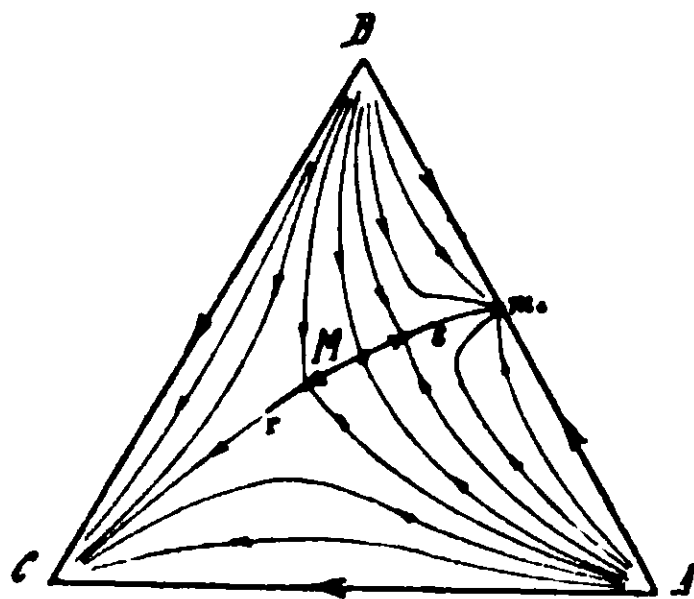



FIG. 5.

Notiamo anzitutto che BA è il sistema al quale si oppone il componente a temperatura di fusione più bassa, e quindi, similmente al caso del tipo 112 — nel quale il massimo si presentava nel sistema binario AC opposto al componente a punto di fusione più alto — possono farsi due ipotesi diverse: o il minimo m_1 ha punto di fusione maggiore di C, oppure m_1 ha punto di fusione minore di C, ed allora le isoterme si debbono presentare come in fig. 4. Da principio esse si compongono di due rami 1, uno attorniante C, l'altro m_1; poi, quando sono vicine a scomparire, si compongono lo stesso di due rami 2 attornianti invece B e A.

Se per i due rami 1 della fig. 4 facciamo l'ipotesi che essi

vadano a toccare la linea di lacuna nei punti limiti. come abbiamo fatto per i due rami 1 della fig. 1, allora la fig. 2 vale anche in questo caso, e si presenta anche qui una curva di equilibrio monovariante con un massimo: questa ed i cammini di solidificazione di prima specie si presentano come in fig. 5. Qui nulla dobbiamo aggiungere che non apparisca chiaro dalla figura stessa, o che noa sia di già stato detto parlando del caso illustrato con le fig. 1, 2. 3.

Tralasciamo di considerare i casi in cui il minimo si manifesti in uno dei due sistemi AC e BC, perchè di semplicissima deduzione. e prendiamo invece a considerare il caso in cui si presenti un minimo nell'interno del triangolo delle concentrazioni. Questo minimo si manifesta quando il primo contatto della ζ_l con la ζ_s avviene. anzichè nel punto C od in un punto delle linee ζ (AB), ζ (AC), ζ (BC). in un punto delle superficie ζ compreso nell'interno del prisma. Con innalzamento di temperatura la superficie ζ_l penetra. per così dire, al di sotto della ζ_s, e quindi la superficie di regola. che abbiamo imparata a tracciare, forma una fascia attorniante il minimo. la quale si va via via allargando. Se questa fascia con la sua linea di solido, che nella proiezione sul triangolo delle concentrazioni trovasi all'esterno. va a toccare la linea binodale, possono aversi casi la cui trattazione non riesce difficile. e perciò noi la lasciamo senz'altro allo studioso. Può però darsi il caso che il primo contatto della superficie ζ_l con la superficie ζ_s non avvenga nella parte concava di questa, e che la superficie ζ_l vada invece a toccare la superficie binodale; allora il primo contatto della ζ_l con la superficie binodale avrà luogo nella parte rigata di questa, e precisamente in quella parte compresa nella linea binodale stessa. E' questa la prima volta che riscontriamo tale fatto.

Con ulteriore innalzamento di temperatura la superficie ζ_l passa al disotto della superficie binodale. ed allora è possibile tirare due piani tangenti comuni alla superficie ζ_l stessa ed alla superficie binodale. Questi due piani individuano due triangoli di tre fasi i quali raccordano fra di loro le due falde della superficie di regola che può descriversi dal momento in cui la superficie ζ_l è passata al di sotto della superficie binodale. La proiezione sul triangolo delle concentrazioni di tali due falde e dei triangoli di tre fasi si

presenterà come in fig. 6, ove, al solito, abbiamo tralasciato di segnare il triangolo delle concentrazioni.

Seguitandosi ad innalzare la temperatura i punti a, c, e a_1, c_1, prima gli uni e poi gli altri, andranno a coincidere rispettivamente in h e k, punti limiti de la linea binodale. Da allora in poi la superficie di regola si presenterà come una fascia chiusa finchè

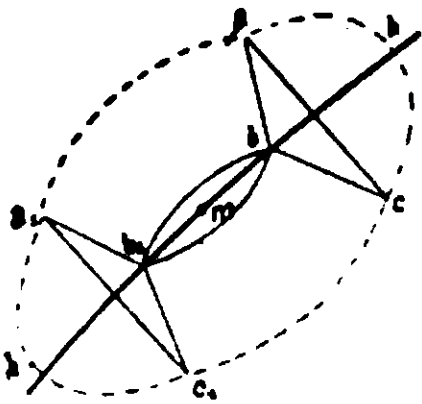



FIG. 6.

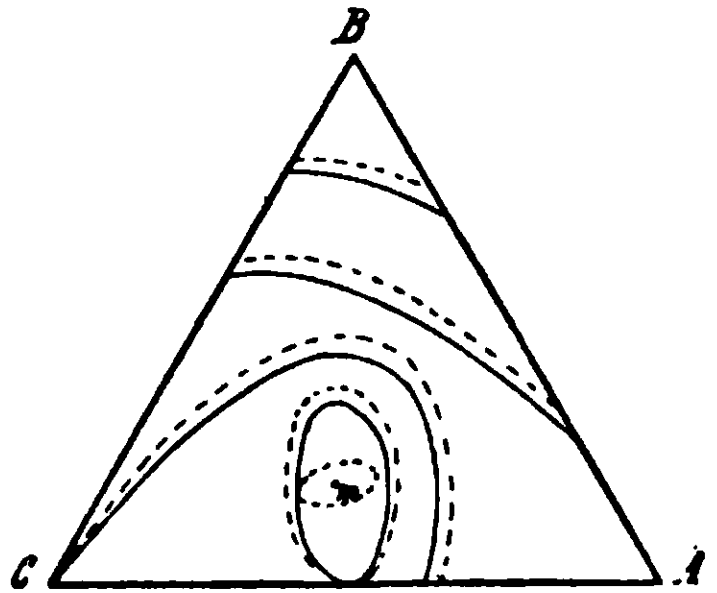



FIG. 7.

la linea di liquido non coinciderà con la linea di solido in un punto di un lato del triangolo delle concentrazioni, e le isoterme si presenteranno come quelle segnate in fig. 7.

Dal modo di presentarsi delle isoterme si deduce facilmente che i cammini di solidificazione di prima specie debbono presentarsi come in fig. 8. Se non vi fosse stata lacuna di miscibilità

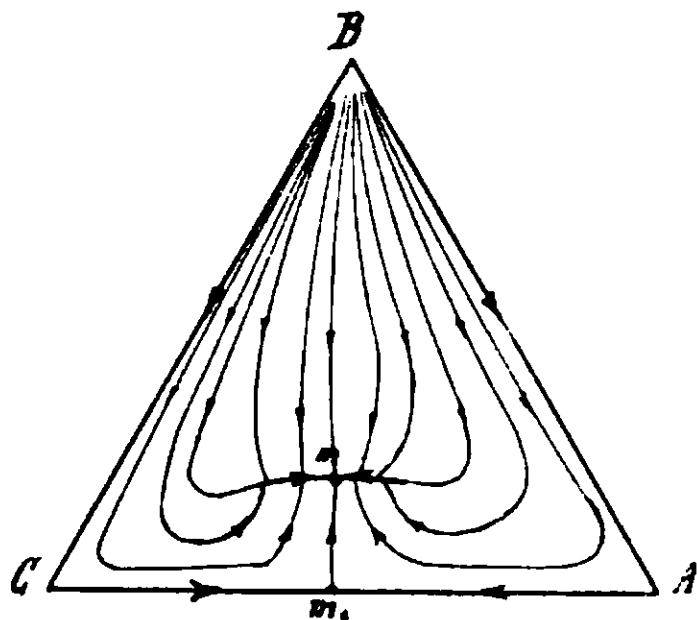



FIG. 8.

tutti i cammini, partendo da B, avrebbero dovuto giungere in m. Siccome però vi è la lacuna e si è avuto il primo contatto della superficie ζ_1 con la parte rigata della superficie binodale, si presenterà una curva di equilibrio monovariante con un minimo m.

I liquidi che giungono in m solidificano completamente a temperatura costante dando origine a due solidi la composizione dei quali è data dalla intersezione della linea di lacuna con la retta di coniugazione passante per m; quindi anche m si comporta come un eutettico binario al pari di M della fig. 3. con la differenza che m è minimo e M è massimo sulla curva monovariante. Perciò mentre con cristallizzazione di prima specie giungono in M i soli miscugli che partono da M_1 e da B e quelli che sono toccati dai cammini di questi, in m_1 invece giungono tutti i miscugli, perchè essi vi arrivano direttamente con separazione primaria. oppure. dopo avvenuta questa. vi giungono seguendo la curva monovariante con separazione secondaria.

La fig. 8 è stata tracciata nell'ipotesi che la tangente al cammino del vertice di liquido del triangolo delle tre fasi si mantenga costantemente nell'interno del lato di solido, come deve necessariamente avvenire nei presi di m_1.

Siccome m_1 è minimo per il sistema binario AC. e m è il minimo del sistema ternario. in genere il cammino di solidificazione che parte da m_1 è quello che va ad m.

La superficie di fusione tocca quella di solidificazione oltre che in A, B. C anche in m_1 ed m; il punto m però trovasi nella parte rigata di quest'ultima superficie. e precisamente sulla generatrice di minimo della zona stessa.

Se la superficie di lacuna presenta un punto critico superiore ed un punto critico inferiore, e la superficie di solido lo viene a toccare in questo punto m, in questo stesso punto dev'essere tangente alla superficie di lacuna anche la superficie di liquido: quindi il liquido m solidifica rimanendo in equilibrio con un cristallo misto della stessa composizione.

Tipo 1-3-3.

Di questo tipo Schreinemakers tratta due casi: o i due minimi si trovano l'uno nel sistema binario AB e l'altro nel sistema AC, e quest'ultimo ha temperatura di fusione minore del primo. oppure il minimo del sistema AC ha punto di fusione maggiore di quello del sistema AB.

Anche in questo caso Schreinemakers fa l'ipotesi che il minimo si possa avere nell'interno del triangolo delle concentrazioni.

Se vi è la lacuna di miscibilità allo stato solido, il primo caso (1) si vede facilmente come si modifica: basta pensare che i cammini di solidificazione vengono intersecati dalla linea di equilibrio monovariante, la quale al solito può scendere con continuità dall'uno all'altro estremo, o presentare un massimo o un minimo.

Se invece si tratta del seconde caso (2) si possono avere due eventualità: o la linea monovariante non va a passare per il punto R, ed allora si comprende come vengano a modificarsi i cammini di solidificazione, oppure va a passare per R_1 — e questo può avvenire analogamente a quanto si è avuto nel caso della fig. 2 —, ed allora i cammini di solidificazione rimangono modificati come si vede nella fig. 9. La curva monovariante ha un massimo M e nel caso da noi rappresentato nella fig. 9 la tangente al cammino del vertice di liquido viene compresa costantemente entro il lato di solido del triangolo di tre fasi, la qual cosa, come sappiamo, almeno nei pressi di M deve avvenire.

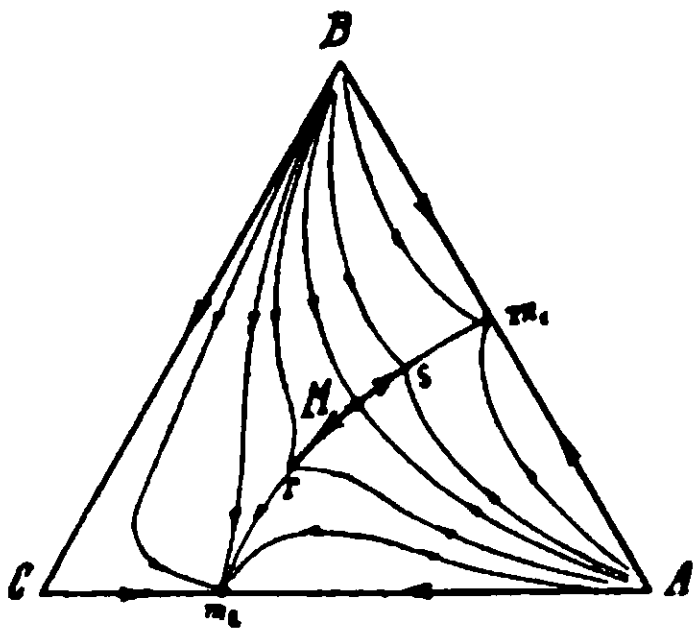



FIG. 9.

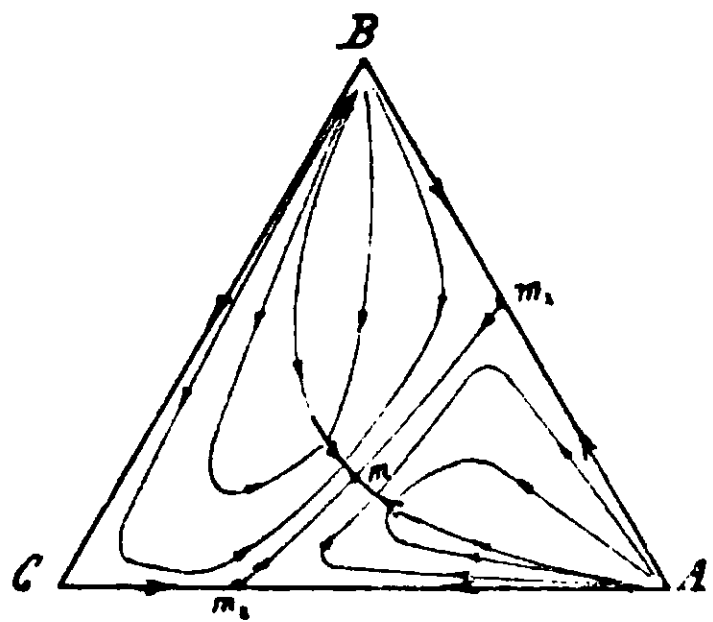



FIG. 10.

Le superficie di solido e di liquido si toccano nei pnnti A, B, C e nei punti m_1 m_2 ed M; però in M il contatto avviene nella parte rigata della superficie di solido ed M solidifica come un eutettico binario, e la curva rMs si comporta come la simile della fig. 3 e nell'istesso modo si comportano i liquidi che giungono su di essa, con l'avvertenza che in questo caso i cammini partenti da r e da s giungono rispettivamente in m_2 ed m_1.

(1) Schreinemakers, loc. cit, pag. 537 fig. 13.
(2) id. id. 538 fig. 14.

Se si presenta un minimo nell'interno del triangolo, analogamente a quanto abbiamo detto pel caso illustrato con le fig. 6 e 7, può succedere che il primo contatto della ζ_l con la ζ_s avvenga nella parte compresa entro la linea binodale, per cui quando la ζ_l va a toccare ed oltrepassa al disotto la superficie binodale, si presenta anche qui il caso della fig. 6, ed i cammini di solidificazione prendono in genere l'aspetto segnato nella fig. 10.

Per questo caso vale quanto si è detto per il caso illustrato con le fig. 6, 7, 8 naturalmente facendo le debite variazioni suggerite dall'esame della fig. 10.

Altri tipi.

Di questi tipi non faremo una discussione dettagliata, perchè questa non ci porterebbe a nessun nuovo rapporto diverso da quelli in cui finora ci siamo imbattuti. Lasceremo perciò allo studioso la deduzione di essi; solo faremo alcune osservazioni che potranno servire di guida a chi potrà eventualmente avere interesse a trattarli.

Se le isoterme si presentano costituite da un solo ramo, allora si possono avere i tre casi trattati diffusamente nel primo tipo; se le isoterme sono costituite da due rami che si volgono la linea di solido, allora, oltre ai casi suddetti, può presentarsi anche quello illustrato con la fig. 2; infine se la superficie di fusione e di solidificazione possono presentare un minimo, allora, oltre i primi tre casi, può presentarsi quello illustrato con la fig. 6. In questo caso le isoterme considerate a certe determinate temperature possono anche essere chiuse.

Come si vede perciò le deduzioni che siamo venuti ricavando le avremmo potute trarre anche dalla forma in cui si presentano le isoterme, senza ammettere, d'accordo con van Laar, la possibilità di massimi sulla curva di fusione.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sulla solanina estratta dal Solanum sodomaeum Linn.

Nota IV di GIUSEPPE ODDO e MARCELLO CESARIS.

Esporremo in questo lavoro la continuazione dello studio su questa sostanza intrapreso da uno di noi (Oddo), alcuni anni or sono, in collaborazione col dott. A. Colombano. durante la sua permanenza nell'Università di Cagliari.

Nelle tre Note allora pubblicate [1]. oltre a descrivere un conveniente metodo d'estrazione per mezzo della soluzione diluita di acido solforico a 2,5 %, e d'aver fissato i caratteri che possono dare garanzia dello stato di purezza. dalla composizione centesimale presentata dalla sostanza disseccata a 105° e dall'analisi del cloridrato si calcolò per la solanina del S. sodomaeum la formola grezza $C_{27}H_{47}NO_9$. con mezza H^2O in più se disseccata a temperatura ordinaria nel vuoto — formola che differisce molto da quelle proposte per la solanina del S. tuberosum o di altra provenienza.

Corrispondentemente il peso molecolare in soluzione acetica col metodo crioscopico fu trovato per la sostanza disseccata a 105° del valore di 1107 a 1129: e per $(C_{27}H_{47}NO_9)_2$ si calcola $M = 1059$; e per quella disseccata a temperatura ordinaria nel vuoto si trovò $M = 543$, e difatti $\frac{(C_{27}H_{47}NO_9)_2 . H_2O}{2} = 538,49$.

Risultati meno decisivi furono ricavati per definire il processo d'idrolisi ed il numero e la natura dei prodotti che si formano. perchè si erano potute eseguire poche ricerche. La solanidina isolata. nella sola analisi che ne fu fatta. dopo averla disseccata a 105°, presentò una composizione che si avvicinava più alla formola grezza $C_{19}H_{29}NO$; tuttavia ne differiva di circa 1 % in meno di carbonio. A tale grandezza molecolare corrispondevano abbastanza i valori ottenuti sperimentalmente in soluzione acetica 327 a 277, essendo $C_{19}H_{29}NO = 287$. In quanto alla parte zuccherina si era potuto constatare soltanto la facile reazione cui dava luogo con la fenilidrazina. con formazione di un prodotto, di cui una determinazione d'azoto mostrò che ne conteneva di più di quello che si richiede per un esosoosazone. Questi pochi risultati analitici non avevano permesso di dare al-

[1] Gazz. chim. ital, *35*, I, 28 (1905); *36*, I, 310 e II 522 (1906).

cuna equazione del processo d'idrolisi. Difatti, non riusciva chiara la relazione che poteva esistere fra una solanina della formola $(C_{27}H_{47}NO_9)_2H_2O$, una solanidina della formola $C_{19}H_{29}NO$ ed uno o diversi zuccheri $C_6H_{12}O_6$.

Però, per quanto questa parte dello studio si potesse dire solo appena incominciata, s'era riuscito a ricavarne alcuni dati importanti, e cioè che la solanidina del S. sodomaeum ha un contenuto d'azoto notevolmente superiore a quello che era stato riscontrato nella solanidina del S. tuberosum o di altra provenienza; era N % = 4,86 per la nostra solanidina, mentre varia da 2,24 a 3.83 per le altre secondo i vari sperimentatori. Essa inoltre mostrava un punto di fusione notevolmente inferiore, 190-192°, invece di 210-214° riscontrato in un campione di solanidina del commercio (forse del S. tuberosum), rinvenuto nel laboratorio di Cagliari, e purificato nelle medesime condizioni. Per la prima volta quindi risultava che i vari Solanum formano prodotti i quali, pur avendo analogia di comportamento, presentano composizione chimica diversa. Questo fatto ha potuto più largamente confermare in seguito il dott. Colombano [1], estraendo col medesimo processo all'acido solforico al 2.5 % la solanina dai germi, dai fiori e dalle bacche di Solanum tuberosum Linn., e sottoponendola al medesimo studio compiuto da O. e Cl. sulla solanina del sodomaeum, e ad altre ben immaginate e decisive indagini.

Dimostrata la differenza di composizione dei prodotti d'origine diversa, per brevità indicheremo con solanina s. il prodotto proveniente dal Solanum sodomaeum, e solanina t. quella del tuberosum: e così pure faremo per la solanidina ed altre solanine di diversa origine e costituzione che si potranno scoprire in seguito.

1. Nelle ricerche da noi ora eseguite abbiamo rivolto anzitutto la nostra attenzione al fatto che nei sudetti dati d'analisi ottenuti da O. e Cl. per la solanina s. risultava un ammanco d'idrogeno di 0,45 % rispetto alla formola da loro calcolata. Ci sorse il dubbio che ciò potesse provenire da parziale disidrogenazione della sostanza durante l'essiccamento. Per definire questa questione abbiamo voluto eseguire nuove analisi, non più sulla sostanza disseccata a 105°, come loro avevano usato, bensì su solanina cristallizzata e disseccata soltanto nel vuoto su potassa e paraffina sino a peso costante.

[1] Gaz. chim. ital. *38*, I, 19 (1908).

Anche queste analisi ci mostrarono una differenza in meno tra l'idrogeno trovato e quello calcolato per la formola $(C_{27}H_{47}NO_9)_2.H_2O$ data da O. Cl. per la sostanza cristallizzata. Siamo stati perciò indotti a ritenere che la solanina s. contenga due atomi d'idrogeno in meno, riferendoci a questa formola doppia. Tale piccola differenza nell'idrogeno non altera sensibilmente le percentuali calcolate per gli altri elementi, che restano concordanti pure con la nuova formola.

Questa formola $(C_{27}H_{46}NO_9)_2.H_2O$ ci è stata confermata dall'analisi di parecchi sali neutri e basici e di alcuni derivati; ed in modo definitivo dallo studio completo del processo d'idrolisi, come vedremo.

2. Abbiamo constatato, conformemente a questa molecola doppia, nella preparazione dei sali, che la solanina possiede la proprietà di fornirne una doppia serie, cioè basici e neutri; e si deve quindi considerare come una base biatomica vera e propria. Questa proprietà fu riscontrata pure dal dott. Colombano (l. c.) nello studio del cloridrato.

I sali da noi preparati con la solanina s., della quale soltanto ci occupiamo in questo lavoro, sono i seguenti:

Sali neutri: Cloridrato $C_{54}H_{92}N_2O_{18}.2HCl$;
solfato $C_{54}H_{92}N_2O_{18}.H_2SO_4$;
ortonitrobenzoato $C_{54}H_{92}N_2O_{18}.2C_6H_4.NO_2..CO_2H.8H_2O$;
picrato $C_{54}H_{92}N_2O_{18}.2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Sali basici: cloridrato $C_{54}H_{92}N_2O_{18}.HCl$;
bromidrato: $C_{54}H_{92}N_2O_{18}.HBr$:
solfato $(C_{54}H_{92}N_2C_{18})_2.H_2SO_4$.

3. Abbiamo diretto poscia le nostre ricerche allo studio del processo d'idrolisi.

Nella memoria che segue sulla solanidina s. saranno descritte tutte le cure che furono adottate per ottenere questo prodotto di scissione allo stato di assoluta purezza: e come impiegando processi diversi di purificazione si sia riusciti ad avere sempre un prodotto la cui composizione centesimale, dimostrata con numerose analisi concordanti, corrisponde bene con la formola $C_{18}H_{31}NO$, che differisce poco dall'altra a cui si era pervenuto prima, riportata avanti. E poichè questa nuova formola della solanidina s. ha trovato

pure estesa conferma sperimentale nello studio dei sali e di tutto il comportamento della sostanza, l'adotteremo come definitivamente stabilita.

In questa memoria esporremo quindi soltanto lo studio compito per definire la costituzione della parte zuccherina della molecola.

Anzitutto ripetute indagini ci dimostrarono che nell'idrolisi non si forma alcun prodotto contenente nella molecola un numero di atomi di carbonio inferiore a sei. Tutta la nostra attenzione quindi potè convergere a ricercare se lo zucchero a 6 atomi di carbonio, già riscontrato, fosse uno solo; ovvero risultasse da una mescolanza che. data la complessità della molecola della solanina e la relativa semplicità di quella della solanidina, avrebbe potuto essere costituita anche da parecchi termini di natura diversa.

A questo scopo la soluzione acquosa contenente soltanto gli zuccheri forniti dall'idrolisi e convenientemente purificata, come sarà descritto, venne da noi sottoposta ad una serie di saggi e di processi metodici di separazione e di dosamento.

In tutte le ricerche si venne sempre a constatare che si era in presenza non di uno solo, ma di un miscuglio di zuccheri. Di questi i saggi qualitativi che descriveremo nella parte sperimentale dimostrarono in modo non dubbio la presenza di un metilpentosio, che ancora però non siamo arrivati ad identificare con tutto rigore; ed inoltre di galattosio per la formazione di acido mucico che avviene ossidando il miscuglio con acido nitrico.

La separazione metodica fu eseguita facendo agire sulla miscela zuccherina delle idrazine aromatiche e cristallizzando frazionatamente il miscuglio di osazoni e di idrazoni che si formano, i quali presentano, com'è noto, caratteri di solubilità diversa, che permettono di raggiungere lo scopo. E a questo modo per mezzo della fenilidrazina siamo riusciti a separare un osazone p. f. 192°, che è quello del d-galattosio; un altro p. f. 205°-210°, che coincide col glucosoosazone, ma che non siamo riusciti nemmeno ancora ad identificare del tutto; ed una terza parte che fonde a più bassa temperatura, cioè circa 180°, non ottenuta ancora del tutto pura, perchè la più solubile, che corrisponde al p. f. che presenta appunto un metilpentosoosazone, cioè il ramnosoosazone.

Per mezzo della metilfenilidrazina asimmetrica abbiamo separato l'idrazone del d-galattosio, che è caratteristico: e questo per idrolisi ci ha fornito il d-galattosio libero e puro. Altre ricerche abbiamo in corso con la p-bromofenilidrazina; ma sono incomplete e tralasciamo di riportarle per ora.

I saggi qualitativi ed il processo di separazione ci hanno pertanto dimostrato che il miscuglio di zuccheri fornito dalla solanina s. nella sua idrolisi contiene per lo meno tre termini diversi, cioè d-galattosio, un secondo esoso ed un metilpentosio. Ci resta da identificare definitivamente questi due ultimi.

Nelle ricerche che si sono pubblicate sulla solanina t. diversi autori hanno trovato la presenza simultanea di parecchi zuccheri; ma sulla natura di essi e sul numero non sono stati d'accordo. Difatti Firbas (1) ritenne d'aver trovato glucosio commisto ad altro zucchero, che non riuscì a definire; Schultz (2) ramnosio ed un esoso; Votocek e Vondracek (3) galattosio ed altri due zuccheri, che non riuscirono ad identificare; Zeisel e Wittmann (4) ramnosio di cui poterono ricavarne gr. 8,5 da gr. 100 di solanina, destrosio non isolato, ma riconosciuto dal comportamento fisico e chimico, ed un terzo zucchero non identificato; poco più tardi Wittmann (5) ritenne che nella scissione idrolitica della solanina si formi uno zucchero complesso, il quale poi si scinderebbe in ramnosio e d-galattosio; Hilger e Merkens (6) invece credettero d'aver trovato glucosio ed aldeide crotonica; ma subito dopo Zeisel e Wittmann (7) dimostrarono che di questa aldeide non si forma alcuna traccia, nè ne trovarono nemmeno Oddo e Colombano nell'idrolisi della solanina s.

A tutto questo disaccordo fa riscontro quello che si ha nelle determinazioni quantitative del potere riducente degli zuccheri della solanina t. rispetto al reattivo di Fehling. E così Gmelin (8) ottenne, in tre analisi, da 65,1 a 65,4 % di zucchero; Hilger (9), cal-

(1) Monats. f. Ch. X. 543 (1889).
(2) Zeits. f. Zück. ind. Böhm. *25*, *89*.
(3) Ib. *37*, 257. Vedi anche Votocek, chem. Centralb. (1900) I. 816.
(4) Berichte *36*, 3554 (1903).
(5) Chem. Centralb. 1905, 1, 801.
(6) Berichte, *36*, 3204 (1903).
(7) L. c.
(8) Annalen, *110*, 167 (1859).
(9) Ib., *195*, 317, (1879).

colando come glucosio, ne trovò invece 36,0 e 35.%; Schultz (¹) dal 42.21 al 42.61, valutando come destrosio; e determinando inoltre la solanidina, riscontrò nella percentuale la perdita di circa 10 %, di cui non seppe darsi spiegazione; Hilger e Merkens (²) trovarono invece soltanto 26,06 % di glucosio. Queste gravi discrepanze analitiche, qualitative e quantitative dimostrano le gravi difficoltà che ha presentato finora lo studio di questi prodotti naturali.

Ma ciò non è tutto. Allo stato raggiunto dai nostri studi sulla solanina s., cioè dopo la conoscenza acquistata sulla formola grezza della solanina e della solanidina, l'identificazione del galattosio ed il riconoscimento della formazione simultanea con esso nell'idrolisi d'un altro esoso e d'un metilpentosio, il problema analitico non si poteva ritenere ancora definito; perchè mettendo assieme le formole di tutti questi prodotti di scissione risultava una differenza in meno nel primo membro dell'equazione di due atomi d'idrogeno.

Ci sorse il dubbio che durante l'idrolisi, per azione degli zuccheri che si formano, avvenisse pure riduzione della base di scissione.

Sono note difatti già da tempo le proprietà notevolmente riducenti che esercitano gli zuccheri su molte sostanze organiche (³). Il fenomeno tuttavia, per quanto da noi si sappia, non era stato riscontrato in altri processi d'idrolisi di glucosidi.

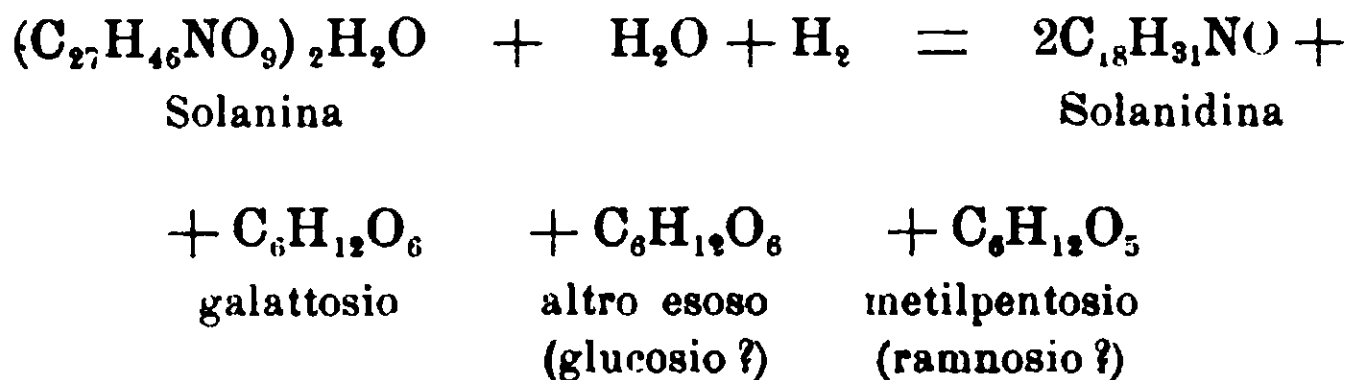
L'esperienza dimostrò l'esattezza della nostra ipotesi; difatti facendo bollire la soluzione acquosa alcoolica di solanina con parti uguali di glucosio per 4 ore, abbiamo ottenuto un prodotto che ai caratteri fisici sembrava solanina inalterata, ed all'analisi invece mostrò di contenere circa 0,3 % in più d'idrogeno; corrispondeva cioè ad una solanina biidrogenata, come vedremo nella parte sperimentale.

La solanidina s. quindi si deve ritenere come derivato di questa biidrosolanina.

Riunendo ora tutti questi dati, risulta la seguente equazione di scissione:

(¹) Chem. Centralb. (1901) I. 37.
(²) L. c.
(³) Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden org. chem. Laboratorien, III Aufl., 1026.

$$(C_{27}H_{46}NO_9)_2H_2O + H_2O + H_2 = 2C_{18}H_{31}NO +$$
Solanina Solanidina

$$+ C_6H_{12}O_6 \quad + C_6H_{12}O_6 \quad + C_6H_{12}O_5$$
galattosio altro esoso (glucosio ?) metilpentosio (ramnosio ?)

Il controllo in toto dell'esattezza di questa equazione diventava ora un elegante problema d'analisi.

Anzitutto occorreva determinare il potere riduttore degli zuccheri della solanina rispetto al reattivo di Fehling, per constatare se esso corrispondeva a quel rapporto stechiometrico. Dopo esserci assicurati che la soianidina s. non aveva alcuna azione sul reattivo medesimo, eseguendo quella determinazione ottenemmo dei valori che corrispondevano esattamente con quelli calcolati. La conferma dell'equazione d'idrolisi per questa parte l'avevamo quindi raggiunta piena e completa.

Restava a dimostrare se veramente nella scissione d'una molecola di solanina s. si formassero tre zuccheri e tre soltanto. E' evidente che a questo scopo sarebbe bastato separare e dosare esattamente uno dei tre zuccheri e dimostrare che di tutta la porzione riducente della molecola di solanina s. essa rappresentava circa la terza parte.

Le notizie ohe si riscontrano in letteratura ci promettevano di poter definire anche questa questione. Difatti mentre, per quanto da noi si sappia, non esiste alcun metodo esatto per dosare il galattosio in un miscuglio [1], Votocek invece ne ha descritto uno per dosare un metilpentosio, che consiste essenzialmente nel trasformarlo in metilfurfurolo (il quale si può isolare per distillazione della soluzione in cui si è formato); prepararne il prodotto di condensazione con la floroglucina, a cui dà luogo facilmente, che è insolubile in acqua; e pesare questo nelle volute condizioni.

Tale metodo egli lo ritiene d'indole generale, e se n'è avvalso per dosare i metilpentosi ed in generale i pentosi anche in presenza di altri zuccheri.

Nel fatto una determinazione preliminare da noi eseguita con

[1] Trattandosi di un miscuglio non crediamo si possa ritenere come metodo esatto di dosamento il processo fondato sulla trasformazione in acido mucico, che viene consigliata da alcuni.

quantità pesata di ramnosio puro ci fece ottenere a questo modo una quantità di ramnosio del tutto corrispondente, nei soliti limiti d'errore sperimentale, a quella impiegata. Applicando però il medesimo processo di determinazione ad un dato peso di solanina s., della quale si provocava l'idrolisi nelle condizioni più rigorose, ci risultò una quantità di ramnosio notevolmente superiore a quella che si calcola secondo l'equazione d'idrolisi sudetta, come si vedrà nella parte sperimentale.

Dubitammo che la presenza degli altri zuccheri potesse influire sul rendimento in metilpentosio; ed eseguimmo delle esperienze con una quantità di ramnosio puro corrispondente a quella trovata sperimentalmente dalla quantità di solanina impiegata. in presenza di altri zuccheri puri presi nel rapporto 2 mol.: 1 mol.

Constatammo che le nostre previsioni erano esatte, che vi sono cioè alcuni zuccheri, come il galattosio, i quali con la loro presenza fanno diminuire il rendimento in floroglucide; mentre altri, come il glucosio, lo fanno notevolmente aumentare. Trovammo inoltre che togliendo all'aumento dato da quest'ultimo in resa in floroglucide il numero che indica la diminuzione dovuta all'azione del galattosio si ha una differenza ancora in più, che corrisponde per un gr. di so'anina alla maggiore resa di floroglucide da noi constatata sperimentalmente.

A questo modo l'equazione d'idrolisi sudetta otteneva l'ultima e decisiva conferma analitica; ed acquistava nuova e valida probabilità l'ipotesi che il metilpentosio fosse veramente ramnosio, ed il secondo esoso trovato fosse il glucosio.

4. Definita anche questa altra parte importante intorno alla costituzione cella solanina s.. incominciammo a studiare la funzione degli atomi d'ossigeno e dei due atomi di azoto.

Trattando con anidride acetica siamo riusciti a preparare un acetilderivato della formola $C_{54}H_{82}N_2O_{18} . 10COCH_3$, che per accurata idrolisi con potassa ridà la base inalterata; e poichè sappiamo che i due esosi forniti dalla solanina danno ciascuno un derivato pentaacetilico, il metilpentosio un derivato tetraacetilico e la solanidina uno biacetilico, tutti sommati sono 16 acetili che possono entrare nei prodotti di scissione. Avendone introdotti nella solanina soltanto 10, se ragioni steriche non hanno impedito l'entrata di un numero maggiore di acetili, le altre sei funzionalità

capaci di reagire debbono essersi formate nella idrolisi; sia col processo di riduzione che interviene, come abbiamo detto; sia perchè invece di monosaccaridi legati alla molecola della base è probabile vi siano delle anidridi, cioè un mono- assieme ad un disaccaride, ovvero un trisaccaride. Eseguiremo in seguito anche delle ricerche in questo senso, provocando il fenomeno nelle condizioni più blande possibili, che, come abbiamo potuto già osservare, ci permettono di ottenere le soluzioni diluite di HBr anche a temperatura ordinaria.

Abbiamo confermato che la solanina non reagisce con la fenilidrazina: quindi all'unione dei diversi prodotti d'idrolisi deve concorrere l'ossigeno che nei tre zuccheri separati acquista funzione carbonilica.

Buoni risultati abbiamo ottenuto continuando lo studio dell'azione dell'acido nitroso sulla solanina s., già intrapreso da O. e Cl. Con grande facilità si forma a temperatura ordinaria un bel prodotto, che si può facilmente cristallizzare, la cui composizione centesimale corrisponde abbastanza bene alla formola:

$$C_{54}H_{86}N_2O_{18} . HNO_2 . 3H_2O$$

Il gruppo fondamentale di esso perciò differisce da quello della solanina per 5 at. d'idrogeno in meno. Inoltre, contrariamente a quanto si potrebbe credere dalla formola che abbiamo dato, non ha il comportamento di sale; difatti trattandolo con gli alcali anche a caldo non si riesce a liberare alcuna base; e riscaldandolo blandamente con soluzione diluita d'acido acetico perde tutto l'azoto, perciò l'abbiamo chiamato per ora « azosolanina ». Da questa decomposizione risulta un nuovo prodotto, che non siamo riusciti ancora a cristallizzare, la cui composizione centesimale corrisponde alla formola $C_{54}H_{86}O_{21}2H_2O$.

Se si tratta a caldo la solanina in soluzione acquosa acetica con un nitrito si ottiene direttamente un altro composto pure privo di azoto, il quale, a differenza del precedente, cristallizza bene, e la sua composizione centesimale corrisponde alla formola $C_{54}H_{88}O_{20}$. $2H_2O$. E poichè questa formola, non tenendo conto dell'acqua, differisce da quella della solanina per 4 at. d'idrogeno in meno e 2 at. d'ossigeno in più, oltre la mancanza dell'azoto si può ritenere che in esso la compagine glucosidica della sostanza d'origine

sia rimasta inalterata; e perciò per intenderci, chiameremo questo prodotto col nome di *solanolo.*

Il composto amorfo non azotato precedente ottenuto dall'azo-solanina differisce nella formola grezza del solanolo per un at. di ossigeno in più e due d'idrogeno in meno, quindi lo chiameremo *ossisolanolo.*

L'uno e l'altro di questi due corpi non azotati quando vengono riscaldati con soluzioni diluite di acidi minerali (cloridrico o solforico), subiscono un processo d'idrolisi come la solanina, e danno origine, assieme a zuccheri, a dei prodotti non azotati, che si possono intendere derivati dalla solanidina, e che difatti si possono ottenere pure direttamente da questa base, come vedremo in altra memoria.

Continueremo lo studio di tutti questi nuovi prodotti di demolizione della base d'origine.

PARTE SPERIMENTALE.

I.

Preparazione, proprietà, formola della solanina s.

La solanina s. usata in queste ricerche ci fu preparata in parte dalla Casa Erba di Milano, ma con scarso rendimento; ed in parte fu preparata da noi in laboratorio, impiegando sempre il metodo all'acido solforico descritto da O. e Cl. Le bacche di solanum s., usate nei due casi, provenivano alcune dalla Sicilia, ed erano state raccolte durante l'estate lungo il Faro; in maggior quantità dalla Sardegna, cioè dalla Plaia del Golfo di Cagliari e dai dintorni di Oristano. Molte di queste frutta non erano giunte a maturazione, altre lo erano troppo. Le acerbe furono trattate separatamente. O. e Cl. avevano già osservato che le bacche mature contengono un succo fortemente acido. Ricerche qualitative compiute ora su di esse dimostrarono la presenza di notevole quantità di Cl ionico, oltre che dell'acido organico isolato precedentemente da O. e Cl, e l'assenza d'acido solforico, fosforico, tartarico, citrico e malico. Abbiamo voluto eseguire la determinazione della acidità nel succo medesimo. A questo scopo si contusero delle bacche mature, se ne separò il succo spremendole, di questo cc. 10 si diluirono sino a 100 cc. con acqua distillata e se ne titolò la

acidità con soluzione $^{n}/_{10}$ di KOH, usando come indicatore la fenolftaleina. La solanina non incominciava a precipitare subito, bensì dopo aver aggiunto discreta quantità di soluzione di potassa, ciò che indicava l'esistenza d' una certa quantità d' acido libero. Dividendo perciò in questi due tempi la titolazione totale ecco i risultati ottenuti:

N. d'ordine	cc. di succo impiegato	Bacche di Sicilia			Bacche di Sardegna		
		I Acidità	II Acidità	Acidità totale	I Acidità	II Acidità	Acidità totale
1	5	6,50	5,83	12 33	—	—	11,10
2	5	—	—	11.63	—	—	11.91
3	5	—	—	10,30	6.08	5,54	11,62
4	5	6,34	—	10,30	8,60	3.80	11,40

Nel lavorare con le bacche acerbe per l'estrazione della solanina si presentarono particolari difficoltà nei diversi trattamenti, che abbiamo cercato di superare. Infatti esse, contenendo poco succo a differenza delle mature, diedero un liquido solforico assai scarso, oltremodo mucillaginoso, con numerose sostanze in sospensione, ed era fortemente colorato in verde per clorofilla. Filtrava molto difficilmente, e la solanina che precipitava alcalinizzando era fortemente impura.

Per tali ragioni si pensò di trattare con soluzione d'acetato di piombo la poltiglia acida proveniente dalla macerazione con acido solforico, fatta nel modo descritto da O. Cl., sino a precipitazione completa. La solanina rimane in soluzione, mentre il solfato piombico che precipita trascina con sè gran parte delle materie mucillaginose, albuminoidee e coloranti contenute nel liquido, e col riposo rimane questo quasi limpido, fluido, di facile filtrazione e non molto intensamente colorato in giallo. Questo trattamento riesce particolarmente giovevole per eliminare la clorofilla, e facilita quindi la purificazione definitiva della solanina per cristallizzazione dall'alcool.

Per togliere poi l'eccesso d'acetato di piombo, rimasto in soluzione, si tratta con quantità sufficiente di soluzione di solfato-

sodico. e la nuova porzione di solfato piombico che precipita compie a questo modo l'ulteriore chiarificazione dei liquidi. Da questi, dopo filtrazione, con soluzione d'idrato sodico, si precipita la solanina, la quale presenta già subito migliore aspetto che tralasciando questo trattamento.

Qualunque sia il procedimento seguito per ottenere la solanina grezza, data la sua natura gelatinosa, la separazione completa di essa dalle acque madri ed i lavaggi riescono molto lenti. Risultato poco favorevole abbiamo ottenuto a questo scopo impiegando un filtro-pressa; perchè il precipitato gelatinoso forma ben presto sulla tela della batteria filtrante uno strato così compatto che la filtrazione cessa quasi subito. Si dimostrò invece più conveniente l'uso d'una centrifuga: il liquido con la sostanza solida in sospensione s'introduce a porzioni in sacchi di lana appositamente preparati e si centrifuga. Quando il liquido è filtrato, si aggiunge a più riprese acqua, agitando la massa, e si ritorna a centrifugare sino ad ottenere lavaggio completo.

Anche ora, come precedentemente O. e Cl., constatammo che le bacche acerbe forniscono poca solanina.

La purificazione completa del prodotto, comunque preparato, fu compiuta nel modo descritto da O. Cl. per ripetute cristallizzioni dall'alcool acquoso.

Disseccato nel vuoto su potassa e paraffina sino a peso costante, ciò che avviene dopo circa due giorni, all'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. Sostanza gr. 0.2229: CO_2 gr. 0.4911; H_2O gr. 0.1708
II. Sostanza gr. 0.2224: CO_2 gr. 0.4909; H_2O gr. 0.1709
III. Sostanza gr. 0.2740: CO_2 gr. 0.6016; H_2O gr. 0.2097
IV. Sostanza gr. 0.2358: CO_2 gr. 0.5186; H_2O gr. 0.1804

Trovato %

	I.	II.	III.	IV.	Media
C	60.09	60.20	59.88	59.98	60.06
H	8.58	8.60	8.58	8.58	8.58

Calcolato per:

	$(C_{27}H_{47}NO_9)_2 . H_2O$	$(C_{27}H_{46}NO_9)_2 . H_2O$
C	60.21	60.33
H	8.92	8.76

La media dei risultati d'analisi conduce ad adottare invece della prima formola, che è quella proposta da O. Cl., la seconda contenente due atomi d'idrogeno in meno, come abbiamo detto avanti.

II.

Sali della solanina s.

Descriveremo le due serie di sali, cioè neutri e basici, ottenuti dalla solanina s., corrispondenti alla formola che proponiamo di questa sostanza.

A. *Sali neutri.*

Cloridrato: $C_{54}H_{92}N_2O_{18} . 2HCl$. È il solo sale che O. e Cl. hanno descritto ed analizzato. Lo ripreparammo nelle condizioni da loro indicate, avendo cura di operare con rapidità per evitare ogni principio d'idrolisi. A questo scopo si agitava una certa quantità di solanina con la soluzione di HCl in alcool assoluto e, senza attendere che si fosse tutta disciolta, si filtrava e si precipitava con etere assoluto. Forse a causa della rapida precipitazione compiuta, al microscopio non siamo riusciti ad osservare forme cristalline. Raccolto e lavato bene su filtro con etere assoluto e disseccato su paraffina e potassa. gr. 0,3756 di sostanza fornirono gr. 0.0912 di Ag Cl.

Cl trovato %: 6.01; calcolato per $C_{54}H_{92}N_2O_{18}HCl$: 6.26.

O. e Cl. avevano trovato Cl 5.93 %.

2. *Solfato.* $C_{54}H_{92}N_2O_{18} . H_2SO_4$. In tutte le preparazioni dirette ad ottenere il solfato neutro di solanina, trattando in soluzione alcoolica la base con eccesso d'acido solforico, indi precipitando il sale formatosi per aggiunta d'etere anidro, si ebbe sempre la formazione di sali a composizione variabile, che raramente corrispondeva a quella del sale neutro, e mai a quella del solfato acido.

Constatata in seguito la formazione di sali basici di solanina nello studio eseguito con gli acidi bromidrico e cloridrico, pensammo che sali analoghi si ottenevano forse con l'acido solforico, e che i risultati discordi fino allora ricavati avrebbero potuto attribuirsi a mescolanze di sale neutro e basico in rapporti variabili.

Si pensò quindi di far agire quantità note d'acido e di base, cioè quelle che si richiedevano teoricamente secondo la nostra for-

mola per ottenere il sale neutro o quello basico, ed allora siamo riusciti a preparare l'uno e l'altro.

Per la preparazione del sale neutro una molecola di solanina cristallizzata e disseccata nel vuoto su potassa e paraffina venne trattata in un matraccino con la quantità calcolata per una molecola di soluzione $^n/_2$ d'acido solforico, e si agitò bene a temperatura ordinaria sino a soluzione completa. La soluzione ottenuta si fece evaporare nel vuoto fino a secchezza. ed il sale rimasto, raccolto su filtro fu lavato accuratamente con etere per asportare l'acido solforico eventualmente non combinato. poi fu essiccato nel vuoto su paraffina e potassa ed analizzato.

Gr. 0.5289 di sale fornirono gr. 0.1090 di $BaSO_4$.

Trovato $^0/_0$: H_2SO_4 8.65; calcolato per $C_{54}H_{92}N_2O_{18}.H_2SO_4$: 8.48.

Riscaldato in tubicino capillare ingiallisce a 150° e si decompone a 180-200° senza fondere.

3. *Ortonitrobenzoato.* $C_{54}H_{92}N_2O_{18}.2C_6H_4NO_2.CO_2H + 8H_2O$. Fu preparato facilmente in due modi diversi. In un caso sospendemmo nell'acqua una mol. di solanina (circa gr. 1), disseccata nel vuoto, con due molecole d'acido puro cristallizzato, e riscaldammo all'ebollizione aggiungendo allora tanta acqua sino ad ottenere soluzione completa, e filtrammo il liquido bollente. La soluzione, di colorito giallo pallido, raffreddandosi si rapprese completamente in un aggregato compatto di minuti cristalli aghiformi bianchi, che vennero raccolti su filtro, spremuti bene tra carta. disseccati alla stufa a bassa temperatura, polverizzati e lavati bene con etere anidro sino ad asportare tutto l'acido non combinato. che è facilmente solubile in esso. Il residuo venne cristallizzato due volte dall' acqua bollente, ed in seguito lavato con etere. Disseccato nel vuoto venne analizzato.

L'altro metodo, che lo fornisce più facilmente, consiste nello sciogliere la solanina in acqua per aggiunta della quantità sufficiente d'acido acetico e nel trattare la soluzione ottenuta con quella acquosa concentrata e calda dell'acido. Il precipitato che subito si forma si raccoglie, si secca. si lava con etere assoluto si cristallizza dall'acqua bollente. e si analizza senz' altro dopo averlo disseccato. Conviene in tutti i casi non cristallizzare il prodotto più di una o due volte, perchè altrimenti si altera.

I. Gr. 0.3883 di sale preparato col primo metodo diedero cc. 12 di N a 19°.5 e alla pressione di mm. 753 di Hg.

II. Gr. 0.3518 di sale preparato pure col I metodo diedero cc. 11 di N a 20°.5 e mm. 754 di Hg.

III. Gr. 0.3839 di sale preparato col II metodo fornirono cc 12 di N a 10° e mm. 766.5 di Hg.

IV. Gr. 0.5760 di sale preparato col I metodo, essiccato ulteriormente a 105° in corrente d'aria secca fino a peso costante perdettero in peso gr. 0.0520.

	Trovato °/o			Calc. per $C_{54}H_{92}N_2O_{18}.2COOH.C^6H^4.NO_2 + 8H_2O$
	I	II	III	
N	3.49	3,52	3.75	3.64
H_2O	9.03	—	—	9.39

Questo sale. a seconda delle condizioni, cristalizza o in ciuffi sferici di aghetti spesso microscopici. oppure in scaglie minutissime, visibili però ad occhio nudo. che al microscopio appaiono di forma poligonale più o meno regolare, e disposte come le piastrelle d'un pavimento. E' di colorito quasi del tutto bianco; è facilmente solubile in alcool e nell'acqua calda. insolubile in etere. Ingiallisce da 180 a 200°, fornendo a poco a poco una parte liquida: e la fusione è completa verso 205°-206° con rigonfiamento e totale decomposizione. La soluzione acquosa ha reazione neutra, e trattata con un alcali ridà la solanina inalterata.

4. *Picrato* $C_{54}H_{92}N_2O_{18} . 2HOC_6H_2(NO_2)_3$. Lo preparammo impiegando anche in questo caso un eccesso sul calcolato d'acido picrico, e sempre circa gr 1 di base, che si aggiunge a piccole porzioni alla soluzione alquanto concentrata dell'acido in alcool assoluto, riscaldando leggermente per favorire la soluzione. Quando questa fu completa, lasciando raffreddare, si formò una massa gialla, gelatinosa. densa, amorfa. che venne raccolta su filtro, lavata con etere assoluto sino a che questo passò incoloro. per asportare l'acido non combinato, ed il residuo. essendo poco solubile in acqua. fu purificato per ripetute soluzioni in alcool assoluto, precipitazione con etere anidro, e successivi lavaggi sempre con etere. Disseccato nel vuoto su potassa e paraffina si sottopose all'analisi:

I. Gr. 0,3180 di sale diedero cc. 19.1 di N a 11°,6 e 769 mm. di Hg.

II.	»	0.3083	»	»	21.0	»	11°.3 » 741	» »
III.	»	0.1770	»	»	11.9	»	19°.5 » 757	» »

	Trovato $^0/_0$		Calcolato per $C_{54}H_{92}N_2O_{18}2C_6H_3N_3O_7$
I	II	III	
N 7,21	7.86	7,61	7,39

Questo sale dopo essicamento nel vuoto si presenta come massa d'aspetto quasi corneo, amorfo, di colorito giallo opaco. che dà una polvere d'un bel giallo citrino. Nell'alcool è facilmente solubile, nell'acqua a freddo io è poco, meglio all'ebollizione.

Riscaldato in tubicino capillare incomincia a svolgere bollicine gassose fra 110°-115°, diventando rosso fra 200-222°, e fornisce una parte liquida di colorito rosso bruno. che subito si rigonfia con rapida decomposizione. Per la sua poca solubilità nell'acqua tentammo di prepararlo come il sale precedente, cioè impiegando una soluzione bollente d'acido picrico in acqua, sempre un po' in eccesso sul calcolato, ed aggiungendovi a poco a poco la solanina: lasciando a sè il liquido filtrato, col raffreddamento si formò un deposito giallo un po' attaccaticcio. del tutto amorfo, che rinunziammo di tentare di purificare ed analizzare.

B) *Sali basici.*

Fummo condotti alla scoperta di questi sali, e quindi alla dimostrazione della bibasicità della solanina. dai tentativi di prepararne il bromidrato neutro. Impiegando a questo scopo il metodo seguito per la preparazione del cloridrato, cioè sciogliendo la base nella soluzione dell'idracido in alcool assoluto e precipitando con etere assoluto, per quanto si agisse rapidamente ed a freddo si otteneva il bromidrato di solanidina. Si cercarono allora altre vie fra le quali quella di sospendere la solanina in acqua e farvi passare una corrente di HBr. Si osservò che in queste condizioni, ad un certo punto la sostanza passa tutta in soluzione e si ottiene un liquido limpido. che però tosto s'intorbida e depone una sostanza bianca, fioccosa, poco solubile a freddo nell'acqua, assai più facilmente in quella bollente. dalla quale può cristallizzare. Analizzata corrispondeva ad una molecola della base per una d'acido. Il medesimo fatto constatammo subito che avveniva pure con l'acido cloridrico, e si otteneva un sale diverso per proprietà e composizione da quello neutro che conosciamo; e ciò si ripeteva con tutti gli acidi; quindi la solanina si comporta come una base biatomica. Nello stesso tempo, e ad insaputa reciproca, Colombano riusciva a Cagliari ad

ottenere il medesimo nostro cloridrato basico. e questo soltanto. Invece non potè prepararlo dalla solanina t. nelle medesime condizioni, ciò che a lui premeva per dimostrare anche con questo carattere la diversità delle due solanine. Non è improbabile però che. nelle opportune condizioni, anche la solanina t. possa fornire sali basici, di alcuno dei quali si trova già cenno in letteratura, ma sempre con le solite discrepanze fra i diversi chimici che se ne sono occupati.

Descriviamo quelli che abbiamo finora analizzati della solanina s.

1 *Cloridrato*: $C_{54}H_{92}N_2O_{18}$. HCl. Nelle condizioni descritte da Colombano [1] abbiamo trovato che la solanina stenta molto a disciogliersi, più spesso diventa amorfa, gelatinosa ed aumenta di volume; ma raccolta. lavata e cristallizzata dall'acqua calda corrisponde bene al 'analisi al cloridrato basico. Più conveniente riesce il nostro metodo di preparazione che consiste nel disciogliere la solanina in poca acqua con l'aggiunta della minima quantità possibile d'acido acetico, indi trattare con soluzione diluita d'acido cloridrico, che determiua tosto la precipitazione del sale basico il quale raccolto e lavato si cristallizza una volta dall'acqua. Si potrebbe anche sospendere la base in acqua e farvi gorgogliare per qualche tempo dell' HCl. Disseccata nel vuoto all' analisi gr.0,4382 di sostanza fornirono gr. 0,0657 di AgCl.

Trovato %: Cl 3.71; calcolato per $C_{54}H_{92}N_2O_{18}$. HCl: Cl 3,24.

Colombano ha trovato in media 3.75. I caratteri fisici e chimici sono quelli descritti da Colombano, e perciò evitiamo di ripeterli.

2. ***Bromidrato:*** $C_{54}H_{92}N_2O_{18}$. HBr. Ottenuto da noi, come abbiamo detto, prima del cloridrato, fu preparato in modo analogo. cioè sciogliendo la base in acqua acidulata con acido acetico e trattando a poco a poco con soluzione di HBr nella quantità calcolata; oppure facendo gorgogliare per qualche tempo l'HBr in acqua contenente in sospensione solanina: ovvero ancora agitando la solanina con soluzione di HBr al 2 %. Il primo metodo è preferibile.

Il prodotto che precipita è bianco, fioccoso; raccolto su filtro si lava con poca acqua e si fa cristallizzare una volta dall'acqua

(1) L. c.

bollente. Per avere un prodotto cristallizzato occorre che la soluzione sia molto concentrata, poichè in caso diverso o la separazione del sale avviene lentamente, ovvero si ottiene una massa amorfa gelatinosa.

I. Disseccata nel vuoto su potassa gr. 0,2765 di sostanza fornirono gr. 0.0550 di AgBr.

II. Gr. 0,3834 di sostanza fornirono gr. 0,0780 di AgBr.

	Trovato %		Calcolato per $C_{54}H_{92}N_2O_{18}.HBr$
	I	II	
Br	8,47	8,69	7,02

Questi risultati d'analisi dimostrano che il prodotto da noi ottenuto non era del tutto esente di sale neutro, nè si può insistere molto nel ripetere le cristallizzazioni. Cristallizza in prismi o laminette, talora in ciuffi di finissimi aghi. Riscaldandolo imbrunisce verso 130°, poi fornisce decomponendosi una parte liquida, senza però fondere mai completamente.

3. *Solfato.* $(C_{54}H_{92}N_2O_{18})_2H_2SO_4$. Si prepara agitando due molecole della base polverizzata con una molecola di H_2SO_4 in soluzione n/2. La soluzione della base non avviene del tutto e non si completa anche se si riscalda leggermente; è di reazione neutra. Se invece si impiegano per una mol. d'acido mol. 1 1/2 della base la soluzione avviene subito a freddo e completamente, ma la reazione del liquido si presenta un po' acida. In un caso e nell'altro le soluzioni ottenute si lasciano evaporare nel vuoto sino a secco. Il residuo raccolto su filtro, e polverizzato, viene lavato accuratamente con etere assoluto ed essiccato nel vuoto. All'analisi:

I. Gr. 0,4482 di sale, preparato impiegando 2 mol. di base per 1 mol. di acido fornirono gr. 0,0552 di Ba SO_4.

	Trovato %	Calcolato per $(C_{54}H_{92}N_2O_{18})_2H_2SO_4$
H_2SO_4	5,17	4,43

Il prodotto ottenuto secondo le prime proporzioni ingiallisce a 180°, poi dà una porzione liquida fra 210-215° e si rigonfia tra 215-220° con tolale decomposizione. Quello ottenuto impiegando una mol. e mezza di base ingiallisce a 160°, diventa poi rosso bruno, e si scompone a 180-200° rigonfiandosi. Come il bromidrato basico anche il solfato basico quindi è un sale che non si riesce ad ottenere del tutto puro.

III

Scissione idrolitica della solanina.

Per lo studio del processo d'idrolisi fu impiegata solanina s. del tutto pura. Come soluzione acida idrolizzante si fece uso di quella d'acido cloridrico al 2 %, adoperata da O. e Cl.; ovvero d'acido solforico al 3 %, che è quasi equivalente alla precedente, se si doveva sottoporre all'analisi la parte zuccherina della molecola, potendo eliminare quest'acido facilmente per l'azione del carbonato di bario. Con l'una o l'altra soluzione acida trovammo che bastava impiegare per ogni gr. di solanina pura cc. 35 di soluzione. L'operazione fu condotta di solito con gr. 10 di solanina per volta. In un caso però se ne impiegò gr. 23, ed in un altro gr. 38,5, e non constatammo notevoli modificazioni o inconvenienti nell'andamento del processo, eccetto quello dei sussulti che incominciano quando principia a precipitare il sale di solanidina, e diventano tanto più frequenti e violenti, quanto maggiore è la quantità di sale che viene a separarsi.

Nel mescolare la solanina polverizzata con la soluzione acida avviene sempre che, agitando, se ne discioglie subito soltanto una parte; ma riscaldando, la soluzione presto s'intorbida perchè precipita il sale basico. All'ebollizione, o poco prima, si ha soluzione sempre completa, con leggero schiumeggiamento, ma l'ebollizione è calma. Alcuni minuti dopo, la soluzione s'intorbida perchè incomincia a precipitare il sale di solanidina e con esso pigliano origine i sussulti, che vanno diventando sempre più violenti, tanto da minacciare l'integrità del pallone. Dopo mezz'ora la massima parte di solanina è già idrolizzata, e dopo un'ora si può ritenere il processo finito. Tuttavia ci attenemmo sempre al consiglio dato da O. e Cl. di far bollire per ore 1 $^1/_2$.

A dimostrare però l'esattezza della sudetta velocità del processo diremo che nell'esperienza di cui si è fatto cenno, nella quale furono impiegati gr. 23 di solanina, dopo 35' si raccolsero gr. 9,13 di cloridrato di solanidina ben secco; e le acque madri, fatte ancora bollire per altra mezz'ora, anche con l'aggiunta di altro poco di soluzione d'acido cloridrico, che avevamo usato per lavare il sale raccolto sul filtro, fornirono ancora soltanto gr. 1,11 di cloridrato di solanidina.

Similmente nell'operazione in cui s'impiegarono gr. 38,5 di solanina, dopo 35' d'ebollizione si raccolsero gr. 17,15 di cloridrato di solanidina, e nella successiva mezz'ora gr. 0,97; ed avendo di nuovo filtrato, dopo altra mezz'ora d'ebollizione non si ebbe più precipitato nè a caldo nè a freddo, e nemmeno dopo avere evaporato a metà a bagno maria, ed una notte di riposo. Alcalinizzando si ebbe uno scarsissimo precipitato fioccoso di solanidina, e nulla si estrassè dalle acque agitandole con etere, nè in soluzione alcalina, nè ritornando ad acidificarle anche dopo averle saturate di sale.

In queste due preparazioni si ricorse alla separazione che abbiamo descritta del cloridrato di solanidina formatosi dopo 35'. più che altro per evitare la rottura del pallone, che veniva minacciata dai forti sussulti. E' un espediente del quale converrà fare uso in casi simili. In qualunque condizione, attaccando all'apparecchio a ricadere un gassometro, non si constatò lo sviluppo di gas; e chiudendo il refrigerante con valvola ad acido solforico· esso non annerì per sostanza organica che si fosse potuta sviluppare. Accertati così questi due ultimi fatti, in seguito furono evitate queste cure, e si fece bollire senz'altro a ricadere. Rimandiamo alla memoria successiva lo studio eseguito finora sulla solanidina da uno di noi (Oddo), in parte con Cesaris in parte con altri collaboratori dei quali sarà detto, e che condusse tra le altre cose a stabilire per questa sostanza la formola $C_{18}H_{31}NO$, che adotteremo senz'altro.

In questo lavoro esporremo le ricerche che abbiamo eseguito per dimostrare la

Natura degli zuccheri provenienti dall'idrolisi della solanina.

Com'è stato accennato qui avanti, quando si compiva l'idrolisi con soluzione d'acido solforico al 3 $^0/_0$, s'impiegavano quasi sempre gr. 10 di solanina per volta e cc. 350 di soluzione acida, si faceva bollire per ora 1 $^1/_2$, il prodotto della reazione dopo raffreddamento veniva filtrato; il residuo sul filtro, che era il sale di solanidina, veniva lavato bene con acqua sino a che questa passava neutra, e tutte le acque filtrate contenenti gli zuccheri venivano neutralizzate con carbonato di bario.

Il liquido limpido e neutro ottenuto, dopo un accurato lavaggio del precipitato raccolto su filtro, si faceva evaporare a bagno-maria a bassa temperatura sino a consistenza quasi sciropposa. Avendone messa una porzione in essicatore ad H_2SO_4 nel vuoto, anche dopo molto tempo non si riuscì mai ad osservare alcuna traccia di cristallizzazione; nè si raggiunse meglio lo scopo facendovi l'innesto d'un cristallino di ramnosio.

Le ricerche analitiche si compivano sulla soluzione concentrata a bagno-maria.

Nel caso in cui la soluzione zuccherina proveniva da idrolisi per azione dell'acido cloridrico, per purificarla si neutralizzava con soluzione diluita di soda, si evaporava a bagno-maria, ed il residuo si ripigliava più volte con alcool concentrato, che scioglie gli zuccheri, lasciando indietro il sale, e si scacciava l'alcool per evaporazione.

Malgrado le esatte conoscenze acquistate sulla costituzione ed il comportamento del singoli zuccheri, manca ancora un processo sistematico d'analisi d'indole generale, che, analogamente a quanto si fa oramai da molto tempo nel campo degli alcaloidi, possa permettere nei miscugli di più zuccheri di separarli con una certa facilità, identificarli bene con proprietà caratteristiche e dosarli ove occorra.

Si trovano invece in letteratura finora descritti numerosi saggi indicati come caratteristici dei diversi zuccheri anche nei miscugli. Pochi però si possono ritenere veramente come tali. Noi ne abbiamo sperimentato parecchi; ci limitiamo tuttavia a riportare quelli che ci condussero a risultati decisivi.

A) *Saggi qualitativi degli zuccheri.*

1. Dimostrazione dell'esistenza di un metilpentosio (ramnosio?)

Tutti i saggi eseguiti ci confermarono sempre la presenza d'un pentosio come metilpentosio. Ed ecco difatti:

a) Prova di Tollens con l'orcina [1]. Il residuo zuccherino ottenuto nel modo sudetto venne riscaldato con un pò d' orcina ed acido cloridrico concentrato, così da aversi la concentrazione di circa il 18 % di HCl: il liquido si colorò in giallo, che poi

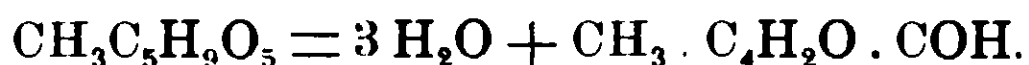
(1) Annalen d. Ch. 260, 305, (1890).

passò al bruno rosso intenso, deponendo una sostanza fioccosa che si disciolse in alcool amilico, con colorazione bruna All'esame spettroscopico questa soluzione non presentò la fascia d'assorbimento fra le linee C e D, che viene descritta come caratteristica dei pentosi non sostituiti, ed abbiamo invece osservato oscuramento della zona verde azzurra.

b) Prova con la floroglucina. Si compì a titolo di saggio nelle medesime condizioni che descriveremo più avanti per il dosamento del metilpentosio, e diremo pure allora dell' importanza di questa ricerca.

c) Il residuo zuccherino, riscaldato con soluzione concentrata di HCl (10 cmc.) ed acetone puro (1-2 cmc.) a b. m., assunse un'intensa colorazione rossa, che tende al ciliegia, la quale venne estratta dai cresoli. All'esame spettroscopico di questa soluzione si notò distintamente una fascia nel giallo che copre la linea *D*, caratteristica dei metilpentosi, estendentesi pochissimo a destra, il più a sinistra di essa [1]. Un esame comparativo fatto con soluzione d'un metilpentosio, e precisamente di ramnosio, diede risultati perfettamente simili e quindi con molta probabilità può ritenersi che il metilpentosio che si riscontra sia appunto il ramnosio.

d) Distillammo un po' di residuo zuccherino con soluzione di HCl al 12 % e nel distillato constatammo l'odore del metilfurfurolo formatosi per la nota equazione:

$$CH_3C_5H_9O_5 = 3\,H_2O + CH_3\,.\,C_4H_2O\,.\,COH.$$

Il liquido distillato colora in giallo una cartina all'acetato di anilina; e trattato con floroglucina in polvere col riposo dà il precipitato caratteristico amorfo di color rosso cinabro di floroglucide, che raccolto su filtro dopo 24 ore e lavato con acqua, era solubile in alcool, ciò che serve a distinguere la metilfurfurolfloroglucide dalla furfurolglucide che si forma coi pentosi, la quale è pressochè insolubile in quel solvente. Di questo precipitato ci avvaleremo più avanti per dosare il metilpentosio contenuto nella nostra miscela zuccherina.

[1] Rosenthaler. Zeitschr. anal. Ch. (1909) p. 165.

2. Assenza di chetosi.

La reazione descritta da Seliwanoff (¹) come caratteristica per i chetosi riuscì del tutto negativa. Difatti riscaldando il residuo zuccherino con la metà in peso di resorcina, un po' d'acqua ed acido cloridrico concentrato, invece della colorazione rosso intensa, la soluzione prese color giallo e poi arancio.

3. Dimostrazione della presenza del d-galattosio.

È noto che quando si riscaldano gli zuccheri aldeidici con acido nitrico diluito si ossidano le due estremità della catena e risultano gli acidi bicarbossilici, e cioè il glucosio dà l'acido saccarico, il mannosio il mannosaccarico ed il galattosio l'acido mucico, che si può distinguere facilmente dagli altri per la sua quasi insolubilità nell'acqua, il ramnosio dà il triossiglutarico etc.

Noi riscaldammo a b. m. in una capsula circa gr. 2 di residuo zuccherino con cmc. 10 d'acido nitrico di densità 1,15 sino a che cessò lo sviluppo di vapori rutilanti. Quando l'ossidazione fu terminata, il liquido nitrico, lasciato a sè per due giorni, fornì un'abbondante deposito bianco; questo venne raccolto, lavato dapprima con acqua, quindi con alcool e disseccato. Venne identificato per acido mucico dai suoi caratteri organolettici, dal punto di fusione 220° (a fiamma alta invece di 225°), dall'insolubilità in acqua ed alcool, dalla solubilità nei carbonati ed idrati alcalini

La formazione di quest'acido dimostra la presenza del galattosio negli zuccheri derivanti dall'idrolisi della solanina, di cui daremo appresso in questa memoria larga e completa conferma.

Il liquido acido separato dal deposito d'acido mucico, venne portato all'ebollizione e saturato con carbonato potassico; acidificato poi con acido acetico diede col riposo un sedimento, che però, data la sua scarsità, non si riuscì a definire per saccarato acido di potassio o per il sale di qualche altro acido.

B) *Separazione degli zuccheri dal miscuglio.*

Per riuscire a separare i due termini che l'analisi qualitativa ci aveva svelati ed altri che eventualmente si fossero ancora trovati nel prodotto zuccherino d'idrolisi, abbiamo fatto reagire questo

(¹) Berichte *20*, 181 (1887).

con le idrazine aromatiche delle quali è meglio noto il comportamento con i varii idrati di carbonio, e cioè con la fenilidrazina, metilfenilidrazina asimmetrica e parabromofenilidrazina, ed abbiamo cercato di separare i prodotti di condensazione (idrazoni ed osazoni), che facilmente si formano, per mezzo d'una lunga serie di cristallizzazioni frazionate dall'acetone e dall'alcool etilico, per poi poterli singolarmente identificare. Riportiamo in questa memoria le ricerche eseguite con le prime due idrazine, rimandando ad un'altra quelle con la parabromofenilidrazina, perchè incomplete per mancanza di prodotto.

1. Ricerche con la fenilidrazina.

Venne impiegata una porzione di liquido zuccherino che proveniva dall'idrolisi per mezzo dell'acido cloridrico nel modo descritto; a questo si aggiunse una quantità sufficiente d'acetato sodico per trasformare la soluzione cloridrica in acetica e rimanerne un po' in eccesso, e quindi circa tre parti in peso di fenilidrazina disciolta in 20 parti d'acido acetico diluito. Riscaldando a b. m., dopo circa mezz'ora incominciano a depositarsi i primi cristalli, e dopo circa 2 ore il liquido è quasi rappreso in una massa cristallina giallo-rossastra, che al microscopio appare costituita da cristalli aghiformi, gialli, riuniti a ciuffo. Raccolti su filtro e lavati con acqua calda si fecero disseccare all'aria. Il prodotto così ottenuto è pochissimo solubile in benzolo, poco nell'acqua bollente, invece facilmente in alcool diluito e, come avevano trovato O. e Cl., da questo cristallizza bene e, riscaldato, incomincia a diventare oscuro a 184° e fonde decomponendosi a 186°. Il medesimo comportamento presentava cristallizzandolo dall'acetone.

Alcuni saggi però di cristallizzazione frazionata da questi due ultimi solventi ci mostrarono che vi era una parte la quale si scioglieva con una certa maggior difficoltà; e cercammo di separarla.

a) *Separazione del galattosoosazone per mezzo dell'acetone.*

Impiegammo prima come solvente l'acetone, che sembrava si prestasse meglio a questo processo di frazionamento, perchè adoperandolo come tale scioglieva con facilità una frazione e lasciava un residuo per il quale occorreva poi molto solvente per disciogierlo.

Questo venne separato, impiegando allo scopo poco solvente: ricristallizzato parecchie volte prima dall'acetone concentrato e poi diluito con acqua, nel quale è più facilmente solubile, si ottiene in begli aghi di un giallo vivo. Dopo numerose cristallizzazioni la sostanza fonde per riscaldamento a fiamma alta a 192° con decomposizione, e ricristallizzandola ancora altre volte il p. f. non si innalza. Disseccato nel vuoto su acido solforico all'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2177: CO_2 gr. 0,4823; H_2O gr. 0,1242

» 0,2164: N raccolto cc. 30,5 a 21° e 754 mm di Hg.

Trovato %: C 60,42; H 6,39; N 15,84;

Calcolato per un esosoosazone: C 60.29; H 6.20; N 15.64.

Fra i diversi esosoosazoni è quello del galattosio che presenta il p. f. da noi trovato per questa frazione (in letteratura si legge 193-194°) e ne presenta i caratteri cristallografici.

Allo scopo di meglio identificarlo, data anche la difficoltà che sussiste nella determinazione esatta del p. f. degli idrazoni, il quale è considerevolmente influenzato, come è noto, dalla rapidità con cui procede il riscaldamento, abbiamo cercato di trovare un'altro carattere distintivo nel comportamento ottico. Neuberg infatti (¹) ha creduto constatare che l'esame del potere rotatorio degli osazoni si presti bene per la loro distinzione, operando in condizioni speciali, che egli descrive, facendo cioè uso di un soluto alcoolico-piridico.

L'esperienza venne eseguita sciogliendo gr. 0,200 dell'osazone in una miscela di 4 cmc. di piridina pura e cmc. 6 d'alcool assoluto, adoperando un tubo di mm. 100 ed alla luce del sodio. Purtroppo, per circostanze che non si riuscì a definire, la soluzione, benchè limpidissima, non lasciava trasparire che una luce molto debole, in modo da rendere impossibile una determinazione. Un fatto simile era già stato osservato da Fischer per l'osazone del galattosio in soluzione acetica (²).

Malgrado la mancanza di questa conferma noi abbiamo dimostrato che realmente l'osazone separato fosse quello del galattosio, essendo riusciti a preparare il metilfenilidrazone carat-

(¹) Berichte *32*, **3384** (1899).
(²) Berichte *20*, **2569** (1887).

teristico di questo zucchero, il quale per idrolisi ci fornì lo zucchero medesimo allo stato libero, come esporremo poco appresso. Separato a questo modo uno dei componenti dalla supposta miscela di osazoni, cercammo d'ottenere un prodotto definito dalle porzioni più solubili in acetone, ripetendo il processo di frazionamento già applicato. Ma sia perchè nel prodotto era contenuta ancora qualche porzione dell'osazone meno solubile, e più forse perchè in esso eransi raccolte tutte le impurezze e specialmente i prodotti di decomposizioni della fenilidrazina, malgrado numerosi tentativi non ci riuscì di arrivare ad un prodotto che presentasse p. f. costante.

b) *Separazione del d-galattososazone e di altri due osazoni diversi per mezzo dell'alcool etilico.*

Migliori risultati si ottennero impiegando come solvente per la separazione della miscela di osazoni l'alcool concentrato, il quale, al pari dell'acetone, scioglie una parte del prodotto greggio con maggior facilità, lasciando un residuo poco solubile anche a caldo. Il frazionamento venne eseguito trattando la massa con poco alcool a caldo, filtrando, ripetendo sul residuo il trattamento, e cristallizzando poi dall'alcool diluito. Tutte le diverse frazioni cristallizzate venivano nuovamente lavate con alcool caldo per asportare la parte più solubile.

1. A questo modo si riuscì a separare la porzione degli osazoni meno solubile in alcool, la quale, dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool diluito, si ottenne ben cristallizzata in aghi d'un giallo limone, con un p. f. variabile, secondo la rapidità del riscaldamento, fra 205-210°. Disseccata nel vuoto su acido solforico ed analizzata diede questi risultati:

I. Sostanza gr. 0,1763 : N cc. 24,2 a 20° e 754 mm. di Hg.
II. Sostanza gr. 0,2636 : N cc. 36,4 a 19° e 759 mm. di Hg.

	Trovato %		Calcolato per un esosoosazone
	I	II	
N	15,50	15,78	15,64

Si tratta quindi d'un esosoosazone diverso però da quello isolato con l'acetone, che fondeva a 192°. Di esso siamo riusciti ad eseguire una determinazione polarimetrica secondo le sudette in-

dicazioni date da Neuberg (l. c.), cioè sciogliendone anche in questo caso gr. 0,200 in un miscuglio di cm. 4 di piridina pura e cc. 6 di alcool assoluto, operando in tubo da mm. 100 ed alla luce del sodio. Le osservazioni presentarono una certa difficoltà, essendo il campo visivo molto oscuro a causa del colore intensamente giallo della soluzione. Come media di 5 letture si ebbe una deviazione di $\alpha_D = -0°,74$. Questo valore non concorda con nessuno di quelli riportati da Neuberg per diversi osazoni e specialmente con quello del β-glucosoosazone, il cui p. f. di 205° invece corrisponde a quello da noi trovato e ci avrebbe lasciato supporre la presenza di d-glucosio o d-mannosio, ai quali due zuccheri questo osazone è comune. Neuberg per questo osazone trovò in queste condizioni, $\alpha_D = -1°,30'$.

2. Lasciando per ora non definita questa parte della questione, perchè merita ulteriore studio, isolato l'osazone descritto, cercammo di ricavare dalle porzioni più solubili in alcool l'osazone del galattosio che avrebbe dovuto pure ivi trovarsi. Ripetemmo a questo scopo il trattamento con alcool concentrato, separando man mano le porzioni meno solubili, e dopo diverse cristallizzazioni riuscimmo ad isolare una piccola quantità di prodotto fusibile a 192°, come il galattosoosazone, di cui una determinazione d'azoto diede la percentuale 15,91, corrispondente appunto a quella di un esosoosazone (N % = 15,64).

3. Molto prodotto però rimaneva ancora nelle acque madri contenenti la parte più solubile del miscuglio d'osazoni, che verosimilmente deve risultare dell'osazone del metilpentosio riscontrato nei saggi qualitativi. Esso presenta un p. f. che oscilla intorno ai 180°.

Le nostre ricerche continuano ancora in questo senso, e dei risultati se ne darà comunicazione in altra memoria quando saranno decisivi.

2. Ricerche con la metilfenilidrazina.

a) *Isolamento dell'idrazone del d-galattosio.*

Contemporaneamente allo studio dei fenilosazoni abbiamo cercato di arrivare alla separazione diretta degli zuccheri derivanti dall'idrolisi della solanina ricorrendo all'impiego delle fenilidrazine sostituite, le quali danno più facilmente gli idrazoni, che per-

idrolisi mettono in libertà lo zucchero, oltre a possedere anch'essi per alcuni termini delle proprietà caratteristiche.

In primo luogo operammo con metilfenilidrazina asimmetrica, la quale. com'è noto, con gli aldoesosi dà in linea generale degli idrazoni, mentre coi chetoesosi fornisce osazoni; e fra questi derivati si presenta appunto caratteristico il metilfenilidrazone del galattosio, oltre l'osazone del fruttosio.

Fra i vari metodi indicati per la preparazione dei metilfenilidrazoni abbiamo seguito quello d'operare in soluzione acquoso-alcoolica dello zucchero. a cui si aggiunge la quantità calcolata dell'idrazina, senza acido acetico. che per lo più danneggia e rende più difficile la purificazione dei prodotti ottenuti.

Siamo partiti da uno sciroppo zuccherino ottenuto per evaporazione a secco, previa neutralizzazione dell'acido del liquido proveniente dalla scissione idrolitica per mezzo dell'acido cloridrico al 2 %, trattamento del residuo con alcool concentrato per eliminare la maggior parte dei sali minerali, e nuova evaporazione della soluzione alcoolica sino a consistenza sciropposa.

Una porzione dello sciroppo venne ripresa con poca acqua, aggiungendo poi una quantità di metilfenilidrazina tale da averne un leggero eccesso. ed alcool sino ad ottenere a freddo, o per lieve riscaldamento, soluzione limpida. Questa, abbandonata a sè, si rapprende ben presto in una massa cristallina giallo bruna che viene raccolta su filtro alla pompa e lavata con alcool concentrato a freddo per eliminare la maggior parte delle acque madri, che sono piuttosto intensamente colorate. Il prodotto disseccato viene cristallizzato all'ebollizione dall'alcool concentrato, dove è assai poco solubile e dal quale si separa per raffreddamento ben cristallizzato in squame bianche a splendore madreperlaceo. Per ottenere facilmente un prodotto puro del tutto bianco, conviene lavarlo, dopo raccolto su filtro, ripetutamente con etere, nel quale è insolubile, che asporta invece le impurezze che lo rendono colorato e che altrimenti con difficoltà, anche per cristallizzazioni ripetute, si riesce ad eliminare.

Il metilfenilidrazone isolato allo stato di purezza fonde abbastanza nettamente a 180° con decomposizione; è pochissimo solubile nell'acqua calda, dalla quale può aversi cristallizzato; più facilmente nell'alcool ordinario, specialmente se vi si aggiunge un

po' di acqua; bene nell'acido acetico: nell'etere è pressochè insolubile.

All'analisi, dopo essiccamento nel vuoto su acido solforico, diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,1551 : N cc. 13.2 a 12° e mm. 752 di Hg.

Sostanza gr. 0,1862 : N cc. 16,1 a 15° e mm. 757 di Hg.

	Trovato °/₀ I	II	Calcolato per un esosometilfenilidrazone
N	9,95	10,04	9,86

I dati d'analisi, il p. f., le proprietà fisiche ed i caratteri di solubilità dell'idrazone così ottenuto permettono d'identificarlo con bastante sicurezza col metilfenilidrazone del galattosio destrogiro.

Sul p. f. i dati che si riscontravano in letteratura fino a poco tempo addietro erano disparati, andavano da 173° a 194° secondo gli autori diversi che se ne erano occupati. Credemmo perciò opportuno per risolvere la questione ritornare a prepararlo, partendo dal galattosio puro ed impiegando i diversi metodi indicati. Dalle esperienze eseguite è risultato che, qualunque sia il processo tenuto per prepararlo, quando si segua il metodo di purificazione sopra indicato, si arriva sempre ad unico prodotto, avente la medesima forma cristallina, che presenta il p. f. 190-191°, indicato in questi ultimi anni dagli autori che ritornarono a prepararlo, eccetto uno il quale diede 194°, da noi mai raggiunto.

Disponendo di una certa quantità del prodotto isolato abbiamo cercato anche di determinarne il potere rotatorio e confrontarlo con l'idrazone ottenuto direttamente dal galattosio. E poichè di questo non si conosceva il potere rotatorio e v. Eckenstein e Lobry de Bryun non erano riusciti a determinarlo nell'alcool metilico da loro impiegato, perchè vi è pochissimo solubile, cercammo di arrivare allo scopo impiegando come solvente la miscela alcoolico-piridica, la quale funziona da buon solvente per osazoni ed idrazoni. Però anche in questa la solubilità è limitata e non si riesce a portare in soluzione due decigrammi d'idrazone secondo le indicazioni di Neuberg esposte sopra.

Abbiamo allora ricorso alla sola piridina, dove la soluzione avviene facilmente; ma all'esame polarimetrico, essa si mostrò

sfornita completamente d'attività ottica. Tutto ciò fu ottenuto con l'idrazone preparato direttamente dal d-galattosio.

Un'esperienza di confronto eseguita con l'idrazone preparato dagli zuccheri della solanina diede pure risultati negativi.

Sebbene si tratti d'un carattere negativo, anche per questo fatto l'idrazone separato coincide con quello del d-galattosio.

Dalle acque madri del metilfenilidrazone del galattosio separato non ci fu possibile isolàre alcun'altra sostanza, perchè sono rese molto impure dai prodotti di decomposizione della metilfenilidrazina, diventano rapidamente nere e per riposo danno un deposito bruno, che non si riesce a cristallizzare.

B). *Isolamento del d-galattosio.*

E' noto che gli idrazoni a differenza degli osazoni permettono di ripristinare lo zucchero rispettivo per mezzo di un trattamento opportuno d'idrolisi.

Abbiamo applicato il processo ai metilfenildrazone separato e fra i mezzi che si sogliono impiegare per la scissione degli idrazoni, cioè l'acido cloridrico, la benzaldeide e l'aldeide formica, ci siamo serviti del primo seguendo le indicazioni date da Fischer e Tafel [1].

Abbiamo trattato l'idrazone con 5 parti d'acido cloridrico fumante ($d = 1{,}19$) raffreddando la soluzione con ghiaccio: si forma un precipitato di cloridrato della metilfenilidrazina, che si separa dopo circa 2 ore per filtrazione. Il liquido si alcalinizza lievemente e si estrae ripetute volte con etere per asportare la metilfenilidrazina residua; indi si neutralizza accuratamente facendo evaporare nel vuoto su acido solforico. Il residuo si tratta con alcool concentrato, la soluzione alcoolica si fa bollire con carbone animale per decolorarla, si concentra a piccolo volume e si precipita con etere. Il precipitato, costituito dallo zucchero impuro, viene purificato mediante nuove precipitazioni con etere, e si ottiene così sotto forma di polvere quasi bianca, fusibile a 173°, come fonde il galattosio nelle medesime condizioni.

A maggior conferma, la piccola quantità di sostanza di cui si disponeva fu convertita in fenilosazone per trattamento con

[1] Berichte *20*, 2569 (1887).

enilidrazina in presenza d'acido acetico e d'acetato sodico. Il profdotto ottenuto purificato, fuse come il galattosoosazone a 190-192°.

C). *Dosamento degli zuccheri della solanina.*

Abbiamo eseguito il dosamento totale e quello parziale del metilpentosio trovato.

I. *Dosamento totale.* Fu eseguito fondandoci sul potere riduttore verso il liquore di Fehling. Questo fu preparato seguendo le indicazioni date da Soxhlet, e titolato mediante soluzione al 5 % di glucosio purissimo; si trovò così che cmc. 10 di esso venivano completamente decomposti da gr. 0,0485 di glucosio, e da quantità equivalenti degli altri zuccheri.

Si eseguirono due serie di determinazioni, facendo variare la durata del processo idrolitico allo scopo d'evitare d'incorrere in errore se eventualmente in una prima fase si fosse formato qualche zucchero complesso, un polisaccaride in genere, che avesse richiesto poi del tempo per la sua completa decomposizione negli zuccheri più semplici; e da ciò una variazione nel potere riduttore.

a) Gr. 1 di solanina cristallizzata e disseccata nel vuoto si sottopose all'idrolisi con circa cc. 50 d'acido solforico al 2 %, facendo bollire per due ore e mezzo. Il liquido risultante, che conteneva in sospensione il solfato di solanidina, venne reso leggermente alcalino con idrato potassico, e filtrato; il residuo sul filtro venne lavato a più riprese con acqua calda sino a scomparsa della reazione alcalina, ed il volume del filtrato fu portato a cc. 200.

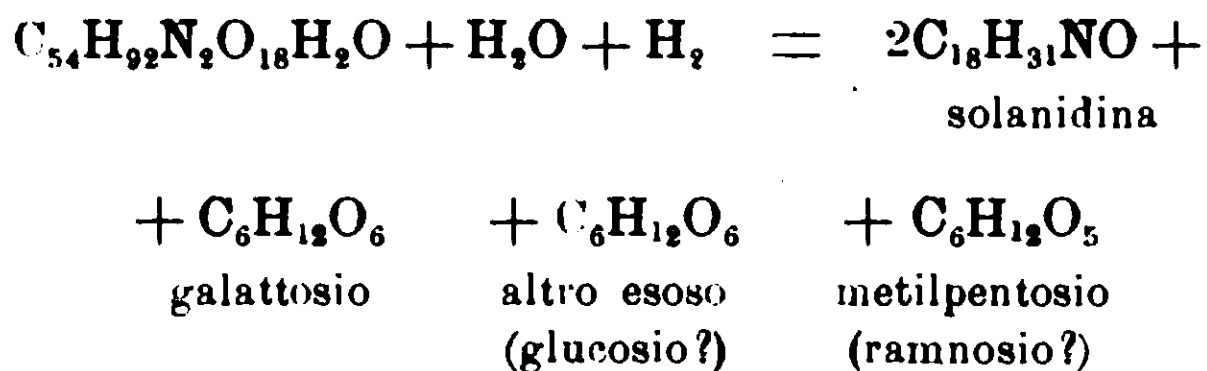
Nelle quattro determinazioni eseguite si impiegarono sempre cm^3 10 del liquore titolato di Fehling, portati a cc 20 con acqua distillata, come si era fatto nella titolazione del liquore medesimo; e per avere la riduzione completa furono impiegati rispettivamente cc. 20,8; 20,9; e 21,0 della sudetta soluzione zuccherina. la media cc. 20.9.

Questi cc. di soluzione zuccherina corrispondono a gr. 0,0485 di glucosio, o a gr. 0,0521 di galattosio, o a gr. 0.0534 di ramnosio; e la quantità di zucchero forniti da gr. 1 di solanina, ricavata dal potere riduttore complessivo. risulta di gr. 0.4641. ovvero gr. 0,4985, ovvero gr. 0.5110, calcolando rispettivamente in glucosio,

galattosio o ramnosio. Trattaudosi d'una miscela di più zuccheri, conviene prendere come quantità di zuccheri corrispondenti a cmc. 10 del liquore di Fehling la cifra di gr. 0,050, come si fa d'ordinario, che è anche circa la media dei tre valori precedenti; allora un gr. di solanina viene a fornire gr. 0,4785 circa di zuccheri.

b) S'idrolizzò gr. 1 di solanina cristallizzata e disseccata nel vuoto nelle condizioni precedenti, ma facendo bollire un'ora di più e cioè per tre ore e mezza. Si procedette ai saggi dopo eseguito il trattamento descritto. Impiegando sempre cmc. 10 del liquore titolato di Fehling, occorsero per la decomposizione completa in tre determinazioni cmc. 21,1: 20,9; 21,0 della soluzione zuccherina ottenuta. Media cc. 21, corrispondente a gr. 0.050 di miscela zuccherina, e per un gr. di solanina a gr. 0,4762 di zuccheri in essa contenuti. Questa quantità è del tutto corrispondente a quella che si calcola riunendo tutti i risultati sperimentali finora ottenuti nella equazione d'idrolisi che abbiamo formulata nell'introduzione di questa memoria, e che qui riportiamo, cioè:

$$C_{54}H_{92}N_2O_{18}H_2O + H_2O + H_2 = \underset{\text{solanidina}}{2C_{18}H_{31}NO} +$$

$$+ \underset{\text{galattosio}}{C_6H_{12}O_6} \quad + \underset{\substack{\text{altro esoso} \\ \text{(glucosio?)}}}{C_6H_{12}O_6} \quad + \underset{\substack{\text{metilpentosio} \\ \text{(ramnosio?)}}}{C_6H_{12}O_5}$$

Secondo questa equazione si calcola teoricamente che gr. 1 di solanina cristallizzata e seccata nel vuoto dovrebbe contenere gr. 0.4875 dei tre zuccheri presi assieme, e la media delle nostre due precedenti determinazioni è di gr. 0.4773. La concordanza fra trovato e calcolato non si può desiderare migliore e specialmente in un campo di studi come questo.

2. *Dosamento del metilpentosio.* — E. Votocek alcuni anni addietro descrisse un metodo per eseguire tale determinazione [1], di cui sarà bene dare qualche notizia.

E' noto che in generale mentre tutti i mono,-di,-e poli-saccaridi per ebollizione con acido cloridrico o solforico diluiti forniscono dell'acido levulinico, i pentosi ed i metilpentosi invece nelle medesime condizioni danno furfurolo e rispettivamente metilfur-

[1] Chem. Centralb. (1899) I, 642 — Berichte 32. 1195 (1899).

furolo. Gli esosi e gli altri carboidrati danno furfurolo quando vengano distillati a secco.

Ed è su questa formazione di furfurolo e metilfurfurolo e la successiva precipitazione di essi come floroglucide ohe si fonda il metodo proposto da Votocek, come abbiamo già accennato.

Nelle due determinazioni da noi eseguite si fece idrolizzare la solanina disseccata nel vuoto con circa cc. 50 di HCl al 2 % per ciascun gr. di base. facendola bollire per ore 2 e mezza, si raccolse su filtro il precipitato formatosi di cloridrato di solanidina, che al solito fu lavato bene, al filtrato si aggiunse acido cloridrico fino ad avere la concentrazione in HCl dei 12 %, e si portò poi a cc. 100 per aggiunta di altro HCl al 12 %. Si distillò a bagno di lega, sostituendo man mano il liquido che distillava con altra soluzione di HCl al 12 %, impiegata per lavare il cloridrato di solanidina, sino ad ottenere cc. 400 di distillato. che si portarono a cc. 500, e si aggiunse il triplo della quantità teorica di floroglucina in polvere. Il precipitato amorfo di color rosso cinabro formatosi venne raccolto dopo 24 o 48 ore. lavato bene con acqua sino a che non contenne più cloro ionico (ed allora divenne giallo) poi venne disseccato in corrente d'idrogeno a 100° e pesato.

Operando con gr. 2 di base si ottennero gr. 0,270 di floroglucide. Per risalire da questa al metilpentosio ci siamo avvalsi d'un fattore ricavato da una esperienza comparativa eseguita con del ramnosio puro, che è di 1,7 circa; si ricava allora una quantità di metilpentosio di gr. 0,459, cioè di gr. 0,2295 riferendoci a gr. 1 di base.

Operando con gr. 1 di solanina si pesarono gr. 0,132 di floroglucide, corrispondente a gr. 0.2244 di metilpentosio. Media delle due determinazioni gr. 0,2269 di metilpentosio contenuto in gr. 1 di solanina. Questa quantità trovata risulta assai superiore ad un terzo della quantità totale di zuccheri contenuta in gr. 1 di solanina (gr. 0.4790 : 3 = 0,1596); e non raggiunge i due terzi che sarebbero gr. 0,3193.

Questa discordanza tra calcolato e trovato, che era la sola che venimmo a constatare in tutto questo lungo e paziente lavoro di analisi, ci fece dubitare dell'esattezza del metodo di Votocek ed abbiamo voluto controllarlo.

Anzitutto poichè dalle determinazioni dell'autore risulta che il rendimento in floroglucide sale in relazione alla quantità del metilfurfurolo precipitato con una curva debolmente saliente, ed egli ha creduto perciò necessario di dare una tavola nella quale risulta ad una data quantità pesata di floroglucide quale quantità corrisponde di fucosio e ramnosio, noi abbiamo voluto fissare sperimentalmente il fattore di cui abbiamo parlato sopra che potesse permetterci di risalire da questa al metilpentosio; ed abbiano eseguita un'esperienza di controllo partendo da ramnosio puro cristallizzato, impiegato in quantità corrispondente all'incirca ad un terzo della quantità di zuccheri riduttori forniti da gr. 2 di solanina, da noi usati nella sudetta nostra prima esperienza e cioè gr. 0,3040. Si ottennero gr. 0,1785 di floroglucide, cosicchè il rapporto tra ramnosio impiegato e floroglucide ottenuta risulta appunto di $\frac{0,3040}{0,1785} = 1,7$ che, data la quantità di sostanza impiegata, non si riscontra nella tavola sudetta.

Abbiamo dubitato poi che la presenza degli altri zuccheri potesse influire sul rendimento in floroglucide, malgrado Votocek nelle sue determinazioni varie non mostri questa preoccupazione. Abbiamo voluto eseguire perciò alcune esperienze in proposito mescolando ad una data quantità di ramnosio puro del galattosio, o del levulosio o glucosio puro. Di ramnosio ne abbiamo impiegato in tutte le determinazioni la quantità ricavata nel dosaggio eseguito con gr. 1 di solanina e cioè gr. 0.2244; e degli altri zuccheri sempre gr. 0,2529, quantità occorrente per arrivare ai gr. 0,4773 di zuccheri riduttori forniti, come ora sappiamo, da gr. 1 di base; la floroglucide ottenuta venne poi moltiplicata per il sudetto rapporto 1,7 per sapere la quantità di ramnosio effettivamente svelata nella ricerca. Ecco i risultati ottenuti:

1. Col ramnosio più il galattosio nelle quantità sudette in due determinazioni si ottenne gr. 0,1038 e gr. 0,1030, media gr. 0,1034 di floroglucide, che moltiplicata per il detto rapporto 1,7 corrisponde a gr. 0,1758 di ramnosio effettivamente trovato nella determinazione, invece di gr. 0,2244 impiegati.

2. Col ramnosio più il levulosio nelle medesime quantità si ottenne gr. 0,1186 di floroglucide, corrispondente a gr. 0.2016 di ramnosio effettivamente determinato.

3. Col ramnosio più glucosio, sempre nelle medesime quantità. si ottenne gr. 0,2050 di floroglucide, corrispondente a gr. 0.3485 di ramnosio trovato, invece sempre dei gr. 0,2244 impiegati.

Riepilogando quindi nelle concentrazioni usate la presenza del galattosio diminuisce notevolmente il rendimento in floroglucide, quella del levulosio la diminuisce pure, ma di poco; e quella del glucosio la fa aumentare invece di molto. Ora siccome tra gli zuccheri d'idrolisi della solanina c'è con sicurezza il galattosio e con molta probabilità il glucosio, come abbiamo noi visto, ammesso che si trovino a molecole eguali, col primo si avrebbe per ogni grammo di solanina una diminuzione di resa in floroglucide di gr. 0,4820 su gr. 0.2244 di ramnosio effettivamente esistente; col secondo invece un aumento di gr. 0.1245; la differenza tra questi valori. essendo di gr. 0.0763 in più, viene a coincidere sensibilmente con la differenza pure in più di gr. 0,0673 da noi trovata sperimentalmente nella determinazione del metilpentosio. Pertanto l'equazione di scissione idrolitica sudetta resta così definitivamente dimostrata.

D. *Potere rotatorio del miscuglio dei tre zuccheri forniti dalla solanina.*

Concluderemo questo studio sulla parte zuccherina dell'idrolisi riportando i dati d'una determinazione polarimetrica che abbiamo voluto eseguire nel miscuglio medesimo, ottenuto per mezzo dell'acido cloridrico e purificato come abbiamo descritto avanti. La percentuale di zucchero venne ricavata dalla determinazione quantitativa fattane col liquore di Fehling.

In tubo da cm. 20 alla concentrazione del 2,55 $^0/_0$ a 20^0 si ebbe una deviazione del piano della luce polarizzata di + 1^{0}30 (media di tre letture). Da questa si calcola:

$$[\alpha]_D^{20} = + 25^0,49$$

E. *Biidrosolanina.*

Abbiamo detto nella parte generale. che durante l'idrolisi gli zuccheri che si formano riducono la baso, e perciò abbiamo introdotto due atomi d'idrogeno nel primo membro dell'equazione dell'idrolisi medesima.

A dimostrare questo fatto ecco i dati sperimentali.

Mettemmo a bollire per quattro ore circa gr. 2 di solanina in presenza d'un peso eguale di glucosio in soluzione acquosa alcoolica. Durante il riscaldamento si notò soltanto che la soluzione si colorò leggermente in giallo. Trascorso questo tempo si distillò un po' del solvente e si lasciò raffreddare: si depose una sostanza cristallizzata, biancastra, che raccolta e lavata bene con acqua sul filtro fino ad asportare tutto il glucosio, venne cristallizzata ripetute volte da alcool acquoso, come si usa per la solanina. Si ottenne così in bei cristallini prismatici aghiformi, dei tutto simili a quelli della solanina. dei quali hauno pure uguale il comportamento rispetto al calore.

All'analisi hanno mostrato un contenuto d'idrogeno di circa 0,3 a 0,4 % in più su quello della sostanza d'origine. Per tali analisi la sostanza venue disseccata soltanto nel vuoto su potassa e paraffina:

Sostanza gr. 0.2156 : CO_2 gr. 0.4744; H_2O gr. 0,1710
Sostanza gr. 0,1165 : CO_2 gr. 0 2561; H_2O gr. 0,0937

	Trovato % I	Trovato % II	Calcolato per $C_{54}H_{94}N . N_2O_{18} . H_2O$
C	60.01	59,95	60,21
H	8.88	9.01	8,92

Come si vede, il prodotto formatosi corrisponde bene alla composizione di una biidrosolanina. Continueremo in altra memoria lo studio di questa sostanza, che, come abbiamo detto avanti, deve ritenersi come il vero prodotto d'origine della solanidina.

IV. *Derivato acetilico.*

Hilger [1] riuscì a preparare un derivato acetilico della solanina delle patate come prodotto ben cristallizzato; noi invece, malgrado i numerosi tentativi, con la solanina s l'abbiamo ottenuto sempre come polvere bianca amorfa, non cristallizzabile da alcun solvente e sotto questa forma abbiamo dovuto analizzarlo.

Difatti trattando gr. 1 di solanina s. polverizzata con gr. 2 d'acetato sodico anidro ed un eccesso d'anidride acetica, e iscaldando

[1] Annalen t. *195*, 319 (1879).

a ricadere all'ebollizione per 2 ore, il liquido si colora in giallo aranciato; e per raffreddamento si rapprende in una massa cristallina di fini aghi. Ma versando in acqua raffreddata ed agitando di continuo, si depone a poco a poco sulle pareti e sul fondo del recipiente una sostanza solida giallastra attaccaticcia, che venne lavata bene con acqua e disseccata alla stufa. Nelle acque madri la potassa caustica non produsse alcun precipitato e non si constatò riduzione del liquore di Fehling. Il prodotto quasi bianco, d'aspetto cristallino, dopo alcuni saggi preliminari si cercò di cristallizzare da ligroina bollente, nella quale è poco solubile anche a caldo, separandone varie frazioni, che esaminate separatamente fusero tutte fra 135-138°. Dato il suo grado di purezza si poteva ritenere si trattasse di prodotto unico; perciò le varie frazioni vennero riunite, ma non si riuscì mai ad ottenerlo cristallizzato nè da ligroina nè tantó meno da altri solventi organici, dov'è in tutti troppo solubile. Una sola volta sciogliendolo in etere e precipitandolo con ligroina presentò al microscopio forme cristalline: ma ritentando questo mezzo di purificazione si ebbero poi sempre risultati negativi, come pure negativi furono coi miscugli benzolo e ligroina, alcool e ligroina etc. Nè risultati diversi si ottennero facendo variare le condizioni, come, per esempio, facendo ricadere per cinque ore invece di due; ovvero operando come Hilger in tubo chiuso invece che a pressione ordinaria; ovvero evitando il trattamento con acqua del prodotto della reazione ed impiegando per la purificazione solo benzolo e ligroina. Anche in questo caso furono visti in un tentativo delle forme cristalline, che poi non si poterono più riottenere ritornando a purificare.

Per le analisi seguenti fu impiegato un prodotto che era stato purificato trattando con etere la massa cristallina sudetta che si ottiene dopo aver fatto ricadere con acetato sodico ed anidride acetica, e lavando questa soluzione eterea ripetute volte con soluzione diluita di carbonato sodico allo scopo di asportarvi l'eccesso d'anidride acetica. Il liquido etereo venne poi concentrato a piccolo volume e lasciato a sè in una capsula. Rimase una crosta biancastra, lucente e trasparente, che venne triturata e fatta bollire con ligroina, dalla quale col raffreddamento si separò l'acetilderivato come polvere bianca, fioccosa e farinosa, soffice, i cui ca-

ratteri di solubilità ed il p. f. corrispondevano sempre a quelli del prodotto delle varie preparazioni precedenti.

Per purificarlo ulteriormente, venne disciolto per due volte successive in poco etere assoluto e riprecipitato con ligroina, quindi venne disseccato prima all'aria e nel vuoto su paraffina; ma siccome ciò non bastava, perchè trattiene con facilità il solvente, si riscaldò alla stufa a 100° sino a peso costante. Ecco i risultati:

I.	Sostanza gr. 0,2196:	CO_2 gr. 0,4801;	H_2O gr.	0.1376
II.	» » 0,2231:	» 0.4868:	»	0,1429
III.	» » 0,2146:	» 0.4678;	»	0.1370

	Trovato %			
	I	II	III	Media
C	59,63	59,51	59,45	59,53
H	7,01	7,17	7.14	7,11

Si calcola per un derivato:

	decaacetilico	undecaacetilico	dodecaacetilico
	$C_{54}H_{82}N_2O_{18}(COCH_3)_{10}$	$C_{54}H_{81}N_2O_{18}(COCH_3)_{11}$	$C_{54}H_{80}N_2O_{18}(COCH_3)_{12}$
C	60,11	60,03	59,96
H	7.65	7,57	7.49

La differenza, come si vede, è piccola, sia nelle percentuali teoriche dei tre tipi di composti, sia nel rapporto fra essi ed i risultati delle nostre analisi. E data anche la natura del prodotto per questa via non si può venire ad una conclusione sicura.

Ricorremmo perciò alla determinazione del numero degli acetili. La saponificazione venne compiuta trattando un gr. di sostanza, disciolta in poco alcool, con cc. 100° di soluzione alcoolica di KOH - $^N/_{10}$, facendo bollire leggermente a ricadere a b.m., e titolando l'eccesso di KOH con soluzione $^N/_{10}$ di HCI, usando come indicatore la fenolftaleina.

I. Sostanza gr. 1; riscaldamento ora 1 $^1/_2$: KOH $^N/_{10}$ combinatasi cc. 70,7, corrispondente a gr. 0,3040 di acetile.

II. Sostanza gr. 1; riscaldamento ore 2 $^1/_2$; KOH $^N/_{10}$ combinatasi cc. 69.0, corrispondente a gr. 0,2967 di acetile.

Trovato %	I	II
Acetile (CH_3CO	30.40	29.67

Calcolato per il derivato:

decaacetilico	undecaacetilico	dodecaacetilico
29,14	31,15	33,07

Si può ritenere pertanto che nell'azione dell' anidride acetica sulla solanina nelle condizioni più svariate si formi un derivato decaacetilico, quantunque trattandosi d' un prodotto non cristallizzato non sia da escludere del tutto possa essere un miscuglio di derivato deca- ed undecaacetilico.

Idrolizzando questo derivato acetilico con idrato potassico si riottiene la solanina inalterata.

V.

Azione dell'acido nitroso sulla solanina

Azosolanina.

Oddo e Colombano avevano già osservato fin dalla loro prima memoria che, trattando la soluzione di solanina in acqua contenente 4 mol. d'acido cloridrico con quella di 2 mol. di nitrito sodico, si ha da principio soluzione completa [1], la quale in capo a qualche tempo fornisce un precipitato costituito da una massa densa, gelatinosa, di color bianco tendente al verdognolo.

Nel riprendere lo studio di questa interessante reazione abbiamo osservato che la formazione del precipitato ha luogo più o meno rapidamente secondo la concentrazione e la temperatura del liquido; talora entro 10 minuti, d'ordinario in mezz'ora od un ora. Se poi si aggiunge il nitrito in soluzione molto concentrata, o solido adirittura, ogni goccia o cristallino del sale si riveste del precipitato della nuova sostanza che subito si forma. Invece dell'acido cloridrico si può impiegare meglio l'ac. acetico, procedendo a questo modo: si mescolano in poca acqua (circa cc. 30), gr. 1 di solanina e gr. 0,250 (poco più di 4 mol.) d'acido acetico glaciale e sulla

[1] La reazione colorata ch'essi avevano riscontrato versando questa soluzione appena preparata in quella alcalina di β-naftolo non é dovuta a sostanza diazoica formatasi, bensì all'azione dell'acido nitroso rimasto ancora in parte libero. Difatti abbiamo ora visto che manca se la soluzione contenente la solanina viene neutralizzata prima di versarla su quella del β-naftolo, mentre invece si manifesta con la soluzione acida di nitrito sodico, anche in assenza della solanina.

soluzione così ottenuta si versa a goccia a goccia a temperatura ordinaria gr. 0,130 (poco più di 2 mol.) di nitrito sodico, anch'esso disciolto in poca acqua e si agita. Si forma dopo poco tempo un precipitato abbondante, che dopo qualche ora o meglio il giorno appresso si raccoglie su filtro, si lava bene con acqua e si lascia disseccare su carta all'aria. Le acque filtrate, alcalinizzate con soluzione di KOH non danno alcun precipitato. Il prodotto ottenuto si purifica facilmente cristallizzandolo dall'alcool alquanto diluito, nel quale si scioglie bene; o meglio sciogliendolo in alcool ordinario ed aggiungendo a poco a poco acqua sino ad incipiente intorbidamento, che si fa poi scomparire continuando a riscaldare. Col raffreddamento si forma un ammasso di cristalli aghiformi, fini, di color bianco appena verdognolo, di splendore serico, raggruppati a ciuffi raggiati.

Malgrado questo sia un buon processo di preparazione della nuova sostanza, più vantaggioso è ancora quello di prepararla in soluzione alcoolica acquosa, perchè permette d'ottenerla più rapidamente pura e con rendimento un po' migliore. A questo scopo si scioglie la solanina in poco alcool, vi si aggiunge l'acido acetico sempre nelle proporzioni su dette e quindi il nitrito sodico disciolto in poca acqua. Dopo poco tempo si separa la nuova sostanza ben cristallizzata, che si finisce poi di purificare, nel modo detto sopra, da alcool acquoso.

Disseccata a pressione ridotta su acido solforico venne analizzata.

Nella combustione la sostanza man mano che si riscalda nella navicella non fonde, ma si rigonfia fortemente sino ad occupare tutto il lume del tubo, conservandosi per qualche tempo gialla I risultati ottenuti sono i seguenti:

I. Sostanza gr. 0,2679: CO_2 gr. 0,5501; H_2O gr. 0,1864
II. » » 0,2438: » » 0,5026; » » 0,1708
III. » » 0,2946: » » 0,6046; » » 0,2090
IV. » » 0,2199: » » 0,4499; » » 0,1537
V. » » 0,4766: N cc. 16,0 a 16°,5 e mm. 744 di Hg.
VI. » » 0,2985: » » 10,4 » 19° » » 754 » »
VII. » » 0,3647 riscaldata a 105° perdette gr. 0,0167 di H_2O
VIII. Sostanza gr. 0,4515 riscaldata a 105° perdette gr. 0,0202 di H_2O

	Trovato %								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Media
C	56.00	56.19	55.97	55,83	—	—	—	—	56.00
H	7,79	7.84	7,94	7,83	—	—	—	—	7,85
N	—	—	—	—	3,80	3,95	—	—	3,87
H_2O	—	—	—	—	—	—	4,58	4.47	4,52

Questa composizione corrisponde ad un prodotto della formola:

$$C_{54}H_{86}N_2O_{18} \,.\, HNO_2 \,.\, 3H_2O$$

per la quale si calcola %:

C	56,26
H	8,15
N	3.64
H_2O	4,69

mentre per un composto analogo della solanina. cioè per

$$C_{54}H_{92}N_2O_{18} \,.\, HNO_2 \,.\, 3H_2O$$

si calcola %:

C	55.98
H	8.63
N	3,62
H_2O	4.67

risulterebbe, cioè, un notevole ammanco d'idrogeno nel trovato.

Per intenderci chiameremo questo prodotto azosolanina. Le interessanti proprietà che ora ne descriveremo ci rammentano infatti quelle degli azocomposti alifatici; esse non ci permettono ancora d'indicare la funzione dei tre atomi d'azoto. Facciamo quindi le nostre riserve sul nome adottato. al quale attribuiamo per ora soltanto valore empirico.

Peso molecolare. Tentammo di determinare il peso molecolare dell'azosolanina in soluzione acetica: ma essa vi si discioglie molto poco a freddo ed inoltre vi reagisce. Vi riuscimmo invece col metodo ebullioscopico, impiegando come solvente alcool isoamilico ($K = 25,8$), e la sostanza disseccata a temperatura ordinaria nel vuoto. Eccone i risultati:

Concentrazione	Innalzamento p. e.	Molecola
0,914	0,047	502
1,911	0,090	524

per $C_{54}H_{86}N_2O_{18} \,.\, HNO_2 \,.\, 3H_2O$ si calcola $M = 1151$

Come si vede i valori ottenuti sono circa la metà di quelli teorici. Dubitando che ciò potesse dipendere dalla presenza delle molecole d'acqua di cristallizzazione abbiamo voluto ripetere uguale determinazione sulla sostanza disseccata a 105° sino a peso costante; ed ecco i risultati:

Concentrazione	Innalzamento p. e.	Peso molecolare
1.013	0,025	1045
1,984	0,041	1210

Calcolato per $C_{54}H_{86}N_2O_{18} . HNO_2$: $M = 1097$. Si ha pertanto accordo tra calcolato e trovato.

Caratteri. L'azosolanina è quasi del tutto insolubile in acqua, così pure in ligroina, etere, benzolo, cloroformio. È solubile in alcool etilico, poco se concentrato od assoluto, e se ne separa sotto forma gelatinosa, facilmente in quello diluito; si scioglie, come s'è visto, pure in alcool isoamilico.

Riscaldata in tubicino capillare ingiallisce lievemente verso 230° contraendosi, ed a 240° sviluppa bollicine gassose che la fanno sollevare nel tubicino, senza fondere, cambiando appena di colore; e solo verso 275° si ha annerimento pronunciato, ed un principio di fusione a 280°, senza pero raccogliersi al fondo.

Ha comportamento neutro, infatti non si scioglie negli acidi minerali diluiti; si scioglie un po' nell'acido acetico, che però la decompone, come s'è detto; e non è nemmeno solubile nelle soluzioni alcaline diluite o concentrate. Non dà la nitroso-reazione con fenolo ed acido solforico, nè quella degli isonitrosocomposti con la soluzione solforica di difenilammina.

Comportamento con le soluzioni alcaline. Allo scopo di stabilire se potesse o no considerarsi come un nitrito di una deidrosolanina l'abbiamo sottoposta all'azione delle soluzioni alcaline, sciogliendola in quantità sufficiente d'alcool alquanto diluito, ed aggiungendo a freddo soluzione concentrata d'idrato potassico. La soluzione rimase limpida, dopo qualche tempo vi si aggiunse acqua e si formò un precipitato bianco, che, raccolto, lavato e cristallizzato dall'alcool diluito, mostrò tutti i caratteri della sostanza primitiva inalterata. Nelle acque separate dal precipitato, dopo averle acidulate con acido acetico, si fece la ricerca dell'acido nitroso col reattivo di Griess, che riuscì negativa. Difatti si ottenne

una lieve colorazione rosea, che però veniva anche data dalla potassa impiegata.

Ripetendo l'esperienza e facendo bollire qualche tempo si ottennero i medesimi risultati.

Comportamento con gli acidi.

Solanolo ed ossisolanolo.

Gli acidi minerali diluiti e l'acido acetico non agiscono da principio a freddo sull'azosolanina; ma in seguito la scompongono lentamente.

Riscaldando. la decomposizione incomincia tosto con una certa effervescenza, ed in un primo tempo si arriva ad una nuova sostanza che contiene ancora il complesso glucosidico della solanina, ma è completamente priva d'azoto. Per prepararlo si sottopone l'azosolanina all'azione degli acidi diluiti, cercando di evitare l'idrolisi. Invece degli acidi minerali diluiti abbiamo impiegato acido acetico, che agisce meno energicamente, operando a questo modo: la sostanza si discioglie in alcool concentrato e si fa bollire; a questo punto si aggiungono poche goccie d'acido acetico a più riprese, che determina leggera effervescenza. Si riscalda per qualche tempo ancora, indi dal liquido alcoolico freddo si precipita il nuovo prodotto per aggiunta di acqua. Si raccoglie, si lava accuratamente con acqua e si fa disseccare.

Malgrado numerosi tentativi, non siamo riusciti a cristallizzarlo. E' insolubile in acqua, etere, cloroformio, benzolo, si scioglie invece bene negli alcooli etilico o metilico diluiti alquanto con acqua sino a circa 80-85 %; ma da questi si deposita sempre amorfo. Il prodotto che sottoponemmo all'analisi fu purificato sciogliendolo due volte in alcool assoluto, e riprecipitandolo per mezzo d'etere anidro. Disseccato nel vuoto su acido solforico diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2069: CO_2 gr. 0.4422: H_2O gr. 0.1477.

Trovato %: C 58.29; H 7.99. calc. per $C_{54}H_{86}O_{21}.2H_2O$: C 58.59 : H 8.13.

Tentando di preparare questo prodotto direttamente dalla solanina, con nostra sorpresa abbiamo ottenuto un altro prodotto anch'esso privo d'azoto, il quale però, a differenza del precedente, si può cristallizzare. Per prepararlo alla soluzione acquosa acetica

di solanina contenente un eccesso d'acido si aggiunge la soluzione acquosa di nitrico sodico, riscaldando a bagno-maria per circa mezz'ora. Trascorso questo tempo si diluisce con acqua ed il precipitato gelatinoso che si separa si purifica per ripetute cristallizzazioni dall'alcool diluito. Si ottiene così in aghetti finissimi aggruppati a ciuffi od a fasci.

Si ottiene pure questo prodotto se nella preparazione dell'azosolanina il precipitato gelatinoso primitivo formatosi ancora impregnato com'è d'acque madri e senza lavarlo si fa cristallizzare dall'alcool. Fu anzi così che l'isolammo la prima volta, avendo notato lo sviluppo d'effervescenza durante la cristallizzazione.

Essiccato nel vuoto su acido solforico all'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2658: CO_2 gr. 0,5770; H_2O gr. 0.2026.

Sostanza gr. 0,2550 essiccata in corrente d'aria secca a 105°. perdette in peso gr. 0,0100 H_2O.

Trovato %: C 59.20; H 8,54; H_2O 3.92.

Calcolato per $C_{54}H_{88}O_{20}.2H_2O$: C 59.34; H 8,42; H_2O 3,29;

Come si vede la formola grezza di questo corpo non azotato differisce da quella del prodotto precedente per un atomo di ossigeno in meno e due atomi d'idrogeno in più. Per intenderci chiameremo quest'ultimo solanolo. ed il prodotto precedente ossisolanolo.

Il solanolo è insolubile in acqua, negli acidi diluiti, negli alcali. nella ligroina. in benzolo, etere, cloroformio; nell'alcool concentrato è un pò meno solubile che in quello diluito; ed inoltre mentre da questo cristallizza, dall'alcool concentrato si deposita gelatinoso, analogamente a quanto avviene con la solanina e con l'azosolanina.

Riscaldato in tubicino capillare ingiallisce verso 210°. poi incomincia a fondere, ma verso 240-245° si decompone, rigonfiandosi per sviluppo di gas.

Solanidolo ed *ossisolanidolo.* — L'azione prolungata ed all'ebollizione delle soluzioni al 2-3 % degli acidi cloridrico o solforico sul solanolo e sull'azosolanina. oltre che a togliere sempre in quest'ultima tutto l'azoto, ne determina l'idrolisi con separazione di zuccheri e formazione di due nuovi prodotti non azotati. Questi si possono ritenere derivati dalla solanidina. dalla quale difatti si

possono preparare direttamente. e con processo analogo a quello con cui si formano il solanolo e l'ossisolanolo dalla solanina.

Che siano difatti due prodotti diversi tra loro risulta subito evidente dalla forma cristallina e dal punto di fusione. Noi abbiamo in corso di studio questi due interessanti prodotti e perciò ci limitiamo a darne ora soltanto questi pochi cenni.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università, febbraio 1911.

Sulla solanidina sodomaeum.

Nota V di GIUSEPPE ODDO.

(Giunta il 20 febbraio 1911).

Nelle poche ricerche eseguite in collaborazione col dott. Colombano (1) su questa sostanza, ottenuta da noi nell'idrolisi della solanina proveniente dalle bacche del solanum sodomeum, oltre la diversità da quella che si ricava nell'idrolisi della solanina t. (2), dalle sole due analisi che se ne poterono fare (3) si calcoló la formola $C_{19}H_{29}NO$; ma scrivevamo intorno ad essa (pag. 42) « Sono concordanti i valori per H e N, però manca circa 1 °/$_0$ di C. Occorrerà ripetere la combustione, per definire questa differenza... » Le analisi ora eseguite mi hanno condotto a modificare di poco tale formola, allontanandola sempre più da quelle numerose proposte per la solanidina t.

Nello studio della solanidina s. le prime difficoltà s'incontrano nella scelta d'un adatto processo di purificazione, dati i suoi caratteri di solubilità — difficoltà che si sono riscontrate del tutto analoghe per la solanidina t., e sono state forse la causa principale delle discrepanze che si trovano nei risultati d'analisi, e quindi nelle formole ricavate dai diversi chimici che se ne sono occupati. Zwenger, che scoprì la solanidina t. nel 1848 (4), per puri-

(1) Gazz. chim. ital. 35, I, 27 (1905).

(2) Rammenterò quanto fu stabilito nella Nota precedente, che cioè s. = sodomaeum e t. = tuberosum, e servono queste due lettere per indicare il solanum dal quale proviene il prodotto di cui si parla.

(3) Era sul punto di lasciare l'Università di Cagliari per venire a questa di Pavia.

(4) Annalen d. Chemie *199*, 244.

ficarla impiegò diversi metodi. Nel primo lavoro cristallizzò anzitutto il sale insolubile, che proviene dall'idrolisi, (cloridrato o solfato) ripetutamente dall'alcool, poi mise in libertà la base trattando con ammoniaca la soluzione alcoolica del sale; e cristallizzò di nuovo dall'alcool il precipitato gelatinoso ottenuto.

Contro questo processo Gmelin [1] arrivò a sostenere che io azoto trovato non facesse parte della costituzione della sostanza, e fosse dovuto all'ammoniaca impiegata per metterla in libertà; ed allora Zwenger, lavorando con Kind [2], per dimostrare l'inesattezza di questa affermazione, compì l'idrolisi per mezzo di soluzione d'acido solforico, sciolse poi il solfato di solanidina ottenuto in alcool diluito e lo trattó a caldo con carbonato baritico, e cristallizzò la base prima dall'alcool assoluto e finalmente dall'etere assoluto, per eliminare la solanina che ancora poteva inquinarla, perchè ivi la base d'origine è insolubile.

Un terzo metodo descrisse ancora, che credette molto più comodo del precedente, e consiste nell'idrolizzare per mezzo di soluzione d'acido cloridrico, purificare il sale ottenuto sciogliendolo in alcool assoluto e riprecipitandolo con etere assoluto; liberare in soluzione alcoolica la base dal sale per mezzo dell'ammoniaca, e cristallizzarla dall'alcool e finalmente dall'etero assoluto.

Questi ultimi due metodi sono stati seguiti, con lievi modificazioni, da tutti i chimici che si occuparono del'a solanidina t.

Nella parte sperimentale vedremo come io sia riuscito a trovare un nuovo metodo che permette di preparare la solanidina s., della quale soltanto mi occuperò in questa Memoria, rapidamente del tutto pura.

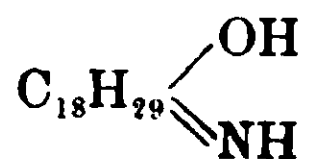
Le numerose analisi che riporterò ivi hanno dimostrato che questa base ha composizione centesimale che corrisponde esattamente alla formola $C_{18}H_{31}NO$ per il prodotto disseccato a 105°, e diventa $3\,C_{18}H_{31}NO + 2\,H_2O$ per quello disseccato a temperatura ordinaria e pressione ridotta.

Questa nuova formola trova conferma nella determinazione del peso molecolare già fatta con Colombano in soluzione acetica, citata avanti; nei risultati d'analisi dei sali neutri che ora ne ho

[1] Annalen d. Chemie *110*, 171.
[2] Ibidem *118*, 140 (1861).

preparati, cioè cloridrato, bromidrato, o-nitrobenzoato, picrato e di un cloridrato basico: nello studio del processo d'idrolisi della solanina e nell'equazione di reazione che lo rappresenta, di cui si è trattato estesamente nella Memoria che precede; ed infine in tutti gli altri dati d'analisi raccolti finora per dimostrare la funzione dell'atomo di ossigeno e di quello d'azoto contenuti nella molecola.

Per azione dell'anidride acetica la solanidina s. ha dato un derivato biacetilico, dal quale per saponificazione si riottenne la base inalterata. La formazione di questo composto si spiega nel miglior modo ammettendo che l'ossigeno si trovi sotto forma ossidrilica e l'azoto sia secondario; per cui la formola grezza sudetta si può scrivere:

$$C_{18}H_{29}\begin{cases}OH\\NH\end{cases}$$

Tali funzioni dell'atomo d'ossigeno e di quello d'azoto ho potuto confermarle facendo agire su una mol. di solanidina s. 3 mol. di iodio-magnesio etile in soluzione eterea, e determinando il volume del gas che si sviluppa [1]. Ho trovato che una molecola di base sviluppa esattamente due vol. di etane, come era da prevedersi, secondo l'equazione:

$$C_{18}H_{29}\begin{cases}OH\\NH\end{cases} + 2IMgC_2H_5 = C_{18}H_{29}\begin{cases}OMgI\\NMgI\end{cases} + 2C_2H_6$$

Se, oltre l'ossidrile, l'azoto fosse stato primario si sarebbero sviluppati 3 volumi di C_2H_6; se terziario un solo volume, cioè quello dovuto all'ossidrile; e nessuno in mancanza anche di questo.

Il composto iodio-magnesiaco, così ottenuto, della solanidina trattato con acqua ha ridato la base inalterata; e con cloruro di acetile un derivato diacetilico del tutto simile a quello formatosi per azione dell'anidride acetica sulla base.

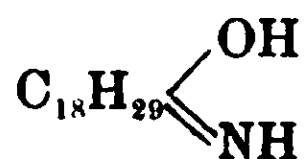
Come per la solanina anche per la solanidina un risultato degno di nota ho ricavato studiando l'azione dell'acido nitroso. Facendo agire sulla solanidina s., disciolta o in sospensione, in presenza di poco acido, la soluzione di nitrito sodico, si forma una bella sostanza bianca, facilmente cristallizzabile, più ricca in azoto della sostanza

[1] Gazz. chim. ital., XLI, 32C (1911).

d'origine, di comportamento del tutto analogo a quello descritto nella Memoria precedente del prodotto ottenuto con la solanina. Per tale analogia la chiamerò azosolanidina. Trattata con gli acidi un po' concentrati perde pure tutto l'azoto e dà prodotti di costituzione un po' diversa col variare di poco delle condizioni d'esperienza. tra i quali si riscontrano pure quelli ricavati decomponendo a caldo con gli acidi il solanolo e l'azosolanina.

Lo studio completo di questi prodotti di demolizione graduale sarà comunicato in una prossima Nota.

Farò osservare intanto che la conoscenza sicura oramai acquistata della composizione della solanidina s, detla funzione del suo atomo d'ossigeno e di quello d'azoto, e la formola:

$$C_{18}H_{29}\langle^{OH}_{NH}$$

che ne è risultata ci permettono già di ricavare una conclusione importante intorno alla sua costituzione. Difatti questa formola mostra come la solanidina appartenga al tipo di composti $C_n H_{2n-4}$ Ho osservato inoltre che le sei valenze mancanti per farne un composto alifatico saturo non sono dovute a presenza di doppi legami nella molecola, perchè la solanidina s. non decolora l'acqua di bromo. nè la soluzione cloroformica di bromo; e non decolora subito nemmeno la soluzione di permanganato potassico, anche agitando bene; ciò avviene soltanto dopo un po' di tempo. Essendo quindi un composto saturo diventa necessario ammettere sia composto triciclico.

Tutti i nuovi fatti addotti in questa e nella Nota precedente dànno oramai i mezzi sicuri per ricercare metodicamente quali e quante varietà di solanina e solanidina forniscano le diverse specie di Solanum. e studiarne le relazioni con altri alcaloidi che forniscono piante affini. Di questo importante campo di ricerche continuerò ad occuparmi in vari sensi.

Nell'esecuzione di questo lavoro ho avuto a collaboratori gli egregi giovani laureandi Ferrari Eugenio. Moneta Giovanni e Buzio Giulio. ed inoltre il mio bravo assistente dottor Cesaris.

Nell'esporre la parte sperimentale indicherò l'opera di ciascuno.

PARTE SPERIMENTALE.

Nella memoria precedente è stato accennato con quanta facilità l' HBr idrolizzi la solanina anche a temperatura ordinaria. Per darne un concetto concreto sarà bene riportare qui l'andamento d' una esperienza.

(Con Cesaris). Si preparò una soluzione d'acido bromidrico secco in alcool assoluto; ed appena ottenuta vi si sciolse gr. 1 di solanina pura a freddo; la soluzione si compì un po' lentamente, ma completamente, agitando con forza il liquido, che intanto si colorava in giallo intenso. Filtrammo subito, sebbene il liquido fosse quasi limpido, ed aggiungemmo una notevole quantità d'etere anidro, nell'intenzione di far precipitare il bromidrato di solanina, che volevamo preparare: si separò tosto una sostanza bianca, microcristallina, che, raccolta su filtro, lavata per bene con etere assoluto finchè il liquido filtrato non diede più reazione acida ad una cartina di tornasole bagnata con acqua, fu disseccata nel vuoto su acido solforico. Volendovi determinare il bromo trovammo che era insolubile in acqua anche se acidulata con acido nitrico; e ricorrendo al metodo di Carius si ebbe Br $^0/_0$ 21.80; cioè era bromidrato di solanidina $C_{18}H_{31}NO . HBr$, così ottenuto subito puro, poichè per esso si calcola $^0/_0$ Br = 22.31, mentre per $C_{54}H_{92}N_2O_{18} . 2HBr$ si calcola Br $^0/_0$ = 13,12.

Difatti trattato con potassa in soluzione alcoolica diede solanidina. Le proprietà di questo sale saranno descritte più avanti quando ne indicherò il metodo di prepararlo direttamente dalla solanidina.

Le acque madri alcooliche-eteree della preparazione del sale riducevano il liquore di Fehling.

Si poteva dubitare che nella preparazione della soluzione alcoolica di HBr, per quanto compita a bassa temperatura, fosse avvenuta in parte eterificazione, e perciò l'azione idrolizzante fosse dovuta all'acqua formatasi.

Si pensò pertanto di diluire la soluzione alcoolica dell'acido, sempre preparato da recente, con altro alcool assoluto. I risultati furono i medesimi che nel caso precedente, e si ottenne il medesimo sale di solanidina.

Questa maggiore energia dell'acido bromidrico in confronto del cloridrico nel determinare l'idrolisi fa rammentare la maggiore attitudine che esso ha pure ad addizionarsi ai composti non saturi.

La solanidina impiegata in tutte queste ricerche venne preparata idrolizzando la solanina s. col metodo descritto nella Nota precedente. S'impiegò talvolta solanina del tutto pura. altre volte del prodotto che aveva subìto soltanto qualche cristallizzazione, per evitare perdite di tempo e di materiale; inoltre si usò solanina preparata in laboratorio dai diversi miei collaboratori. ovvero dalla Casa Erba di Milano: in tutti i casi coi processi di purificazione che descriverò si pervenne sempre al medesimo prodotto.

Si compì l'idrolisi di solito per mezzo della soluzione cloridrica al 2 $^0/_0$, perchè il cloridrato di solanidina è ancora più insolubile che il solfato; e quando non si volle tener conto della parte zuccherina s'impiegò per ogni grammo di solanina invece di cc. 35 di soluzione acida un po' di più. anche sino a cc. 50: e si fece ricadere per ora 1 $^1/_2$ o 2. In queste condizioni, dopo il raffreddamento. togliendo il pallone dal refrigerante al quale era stato attaccato a ricadere si sentiva marcatamente l'odore di metilfurfurolo. che già era incominciato a formarsi per disidratazione, come oramai sappiamo. del metilpentosio fornito dalla solanina.

Il cloridrato di solanidina che precipita nell'idrolisi è di aspetto cristallino, ma di colorito giallastro o bianco sporco. Si raccoglie su filtro. si lava ripetutamente con acqua per asportare lo zucchero, e così anche si riesce a decolorarlo un poco. e si lascia disseccare all'aria o alla stufa a 50°, dopo averlo bene spremuto.

Purificazione e formola della solanidina s
(Con Ferrari).

La purificazione della solanidina. così ottenuta sotto forma di sale, fu eseguita sia col metodo che ho descritto nella prima Nota pubblicata con Colombano, salvo qualche piccola variazione: sia con un metodo nuovo.

Col primo metodo il cloridrato grezzo di solanidina (o il solfato che fosse) prima di decomporlo in soluzione alcoolica con KOH. come si faceva assieme con Colombano, veniva cristallizzato sciogllien-

dolo in alcool etilico a 95° circa, ciò che riesco con una certa difficoltà; alla soluzione si aggiungeva un po' di carbone animale per decolorarla e si faceva bollire a ricadere per circa un'ora. Malgrado ciò non sempre si riesce ad ottenere facilmente la decolorazione completa del prodotto. Per liberare da questo sale la base, si ritorna a disciogliere in alcool a 95° circa e si tratta con soluzione di potassa a circa il 10 %, agitando bene fino a reazione fortemente alcalina Dopo pochi istanti si diluisce con molta acqua; il precipitato bianco voluminoso che si forma resta in gran parte in sospensione e rende lenta e talvolta di molto la filtrazione, che può durare anche dei giorni. Se però si ha cura di riscaldare un po' a bagno maria, diventa fioccoso e filtra abbastanza rapidamente. Il residuo sul filtro, lavato bene con acqua, vien diseccato spremendolo prima fra carta e poi alla stufa a circa 50°. La solanidina greggia così ottenuta viene polverizzata e trattata a ricadere con etere anidro, agitando a lungo, poichè si scioglie stentatamente. Si filtra, il residuo si continua a trattare con etere, e dalle soluzioni eteree raccolte si va scacciando per distillazione il solvente: si ottiene così un residuo con aspetto microcristallino e quasi perfettamente bianco. Questo residuo si cristallizza dall'alcool: col raffreddamento si deposita sotto forma di polvere cristallina biancastra, di facile filtrazione. Sulla solanidina così ottenuta si ripete il trattamento con etere, che ho descritto, e di nuovo la cristallizzazione dall'alcool. Man mano che la sostanza diventa più pura l'aspetto cristallino è sempre più distinto. Ripetendo numerose volte questo trattamento alternato con etere assoluto ed alcool, si è osservato che il punto di fusione andava sempre salendo gradatamente al di sopra di 192°, trovato prima, sino ad arrivare a 197-198°, dove resta inalterato nei trattamenti successivi; ed il prodotto che si ottiene si può considerare allora come assolutamente puro. Questo processo di purificazione è però estremamente lento e costoso a causa della scarsa solubilità della solanidina nell'etere.

Ho raggiunto invece rapidamente lo scopo sottoponendo a ripetute cristallizzazioni dall'alcool ordinario il cloridrato di solanidina proveniente dall'idrolisi con acido cloridrico al 2 % e ben lavato, però dopo aver aggiunto ciascuna volta all'alcool una piccola quantità d'acido cloridrico Avviene così che s'idrolizzano

tutte le tracce di solanina, e dopo alcune cristallizzazioni. che vanno molto rapidamente si ha sostanza pura

Si presenta sotto forma di aghi bianchi, setacei, che in tre cristallizzazioni successive mantenne il punto di fusione 302-303° con decomposizione. Disseccata nel vuoto su potassa venne analizzata:

I. Sostanza gr. 0,2391 : AgCl gr. 0.0764
II. Sostanza gr. 0,2503 : AgCl gr. 0,0784

	Trovato %		Calcolato per	
	I	II	$C_{18}H_{31}NO.HCl$	$(C_{18}H_{31}NO\,HCl)_2.C_{18}H_{31}NO$
Cl	7,94	7,72	11.34	7,85

S'era formato quindi nelle successive cristallizzazioni un cloridrato basico. per quanto, come ho detto, si aggiungesse sempre un po' d'acido cloridrico. Questo sale venne disciolto in alcool diluito e trattato con soluzione di KOH. Diluendo dopo poco tempo con acqua. precipitò la base sotto forma di fiocchi, che si raccolgono facilmente su filtro Dopo due cristallizzazioni da alcool diluito. presentò il punto di fusione costante 197-198°. Sono squamette bianche. madreperlacee, con tutti i caratteri di quella ottenuta col medesimo punto di fusione nel lungo processo precedente. Si analizzò come tale, ed inoltre dopo averla sottoposta ad uno dei soliti trattamenti con etere assoluto, descritto nel primo metodo, ed averla cristallizzata in ultimo ancora una volta dall'alcool: il punto di fusione era rimasto inalterato e così pure l'aspetto cristallino.

Ecco i risultati di tutte le numerose analisi eseguite con campioni preparati con un metodo o l'altro, ed impiegando sempre solanina s. estratta in questo laboratorio o dalla Casa Erba. Le analisi vennero compite tutte dal laureando Ferrari, eccetto quelle che portano l'indicazione (Cesaris) perchè a lui dovute

A) La sostanza venne diseccata solamente nel vuoto su potassa:

I. Sostanza gr. 0 2170 : CO_2 gr. 0.6797 : H_2O gr. 0.2334
II. Sostanza gr. 0.1154 : CO_2 gr. 0.4209 ; H_2O gr. 0.1524
III. Sostanza gr. 0.1695 : CO_2 gr. 0 4612 ; H_2O gr. 0.1576
IV. Sostanza gr. 0,1671 : CO_2 gr. 0.4571 ; H_2O gr. 0.1546
V. Sostanza gr. 0.1669 : CO_2 gr. 0.4564 ; H_2O gr. 0.1541 (Cesaris).
VI. Sostanza gr. 0.3992 : N cc. 17,5 a 21° e mm. 749 di Hg.

VII. Sostanza gr. 0.2374 : N cc. 10 a 21° e mm. 753 di Hg.

VIII. Sostanza gr. 0.6874 disseccata a bagno d'olio a 105° sino a peso costante perdette gr. 0.0206 di H_2O

IX. Sostanza gr. 1.9984 disseccata come sopra perdette gr. 0.0894 di H_2O (Cesaris).

X. Sostanza gr. 0.4522 disseccata come sopra perdette gr. 0.0193 di H_2O (Cesaris).

Trovato %

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
C	75,05 :	74.63 :	74,31 ;	74,57 ;	74,58 ;	—	—	—	—	—
H	10,58 :	10,65 ;	10;41 ,	10,36 ;	10,31 :	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	4.89 ;	4,72 :	—	—	—
H_2O	—	—	—	—	—	—	—	4.43 :	4 47 ;	4,26.

B) La sostanza venne disseccata a 105° sino a peso costante: proveniva dalle precedenti determinazioni di acqua:

I. Sostanza gr. 0,1400 : CO_2 gr. 0.4041 ; H_2O gr. 0.1739 :

II. Sostanza gr. 0,1414 : CO_2 gr. 0.4048 ; H_2O gr. 0,1407 ;

III. Sostanza gr. 0.1306 : CO_2 gr. 0.3723 ; H_2O gr. 0.1258 (Cesaris) ;

IV. Sostanza gr. 0,1742 : CO_2 gr. 0.4961 ; H_2O gs. 0,1697 (Cesaris).

V. Sostanza gr. 0.1683 : CO_2 gr. 0,4802 ; H_2O gr. 0,1656 (Cesaris).

VI. Sostanza gr. 0,3408 : N cc. 14.5 a 11° e mm. 747 di Hg.

Trovato %

	I	II	III	IV	V	VI	Media
C	72,72	78,07	77.75	77,68	77,82	—	77.81
H	11,03	11.04	10.78	10,91	14,02	—	10,96
N	—	—	—	—	—	4.96	4,96

Da questi risultati si calcola per la sostanza disseccata a 105° la formola $C_{18}H_{31}NO$, la quale richiede %:

C	77,97
H	11,19
N	5.05

e per il prodotto cristallizzato disseccato soltanto nel vuoto su potassa la formola:

$$3\,C_{18}H_{31}NO \cdot 2H_2O$$

Difatti:

	Calcolato %	Media trovata
C	74,74	74,63
H (totale)	10.96	10,47
N	4.84	4,80
H_2O	4,32	4,39

Così pura, la solanidina s. fonde a 197-198°. si presenta in scagliette bianche madreperlacee, come si è detto. Essa è discretamente solubile negli alcooli metilico ed etilico concentrati. lo è molto di più nell'alcool a 80 %. è abbastanza solubile in etere, poco in acetone e ligroina. In genere il grado di solubilità aumenta con quello di purezza. Trattandola con acido solforico concentrato dà una bella colorazione giallo rossastra, che per aggiunta di piccola quantità d'acqua diventa violacea, per successiva aggiunta di acqua si fa verdognola, e con un eccesso scompare ogni colorazione (Moneta). Polverizzata e messa in sospensione nell'acqua non scolora l'acqua di bromo, anche agitando a lungo. ovvero aggiungendo un po' d'acido solforico; altrettanto avviene se alla soluzione cloroformica della base si aggiunge quella pure cloroformica di bromo:

Nelle medesime condizioni in acqua non scolora nemmeno subito la soluzione di permanganato potassico; la decolora invece dopo un po' di tempo. La solanidina s. quindi si comporta come un composto non contenente doppi legami, ed ho mostrato avanti quale importanza d'orientamento sulla sua costituzione presenta questo fatto.

Sali della solanidina s.
(con Moneta)

Ho avuto già occasione di descrivere finora il bromidrato neutro $C_{18}H_{31}NO.HBr$, ed il cloridrato basico $(C_{18}H_{31}NO)_3.2HCl$. Nel passare ora alla descrizione di alcuni altri sali. dirò che in generale la preparazione di essi riesce abbastanza facile a causa della loro insolubilità, o poco. nell'acqua e della discreta solubilità nell'alcool, dal quale si possono purificare.

1. *Cloridrato neutro*: $C_{18}H_{31}NO.HCl$. Fu preparato in due modi, cioè o per azione dell'HCl gassoso sopra la solanidina in

soluzione eterea, ovvero per azione della soluzione acquosa di HCl su quella della base in alcool quasi assoluto.

Col primo metodo si fece uso di solanidina che era stata essiccata a 105°. Si scioglie in etere assoluto, nella soluzione limpida filtrata, e raffreddata con miscela frigorifera, si fa arrivare la corrente di HCl puro e secco: dopo poco tempo la soluzione si intorbida e si forma un precipitato cristallino, che viene raccolto su filtro, lavato ripetutamente con etere assoluto e purificato sciogliendolo nella minima quantità possibile di alcool e riprecipitandolo con etere assoluto. Si ottiene così in cristallini che al microscopio si presentano in bei prismi allungati, molto solubili in alcool concentrato, meno in quello diluito, insolubili in acqua. Riscaldato in tubicino lentamente, ingiallisce verso 250° e fonde a 291-292°, con decomposizione.

Sostanza gr. 0.3003; AgCl gr. 0.1312.

Cl trovato %: 10,5: calcolato per $C_{18}H_{31}NO . HCl$: 11.3.

Col secondo metodo gr. 0.5 di solanidina furono disciolti in alcool assoluto e vi si aggiunse soluzione concentrata di HCl in eccesso, cioè per una molecola di base mol. 1 $^1/_2$ d'acido.

La soluzione alcoolica subito s'intorbida; ma riscaldando ritorna limpida, lasciando evaporare gran parte del solvente e filtrando a caldo, cristallizza col raffreddamento il nuovo sale, che si purifica ricristallizzandolo dall'alcool a 95° per due o tre volte. Presenta tutti i caratteri del sale preparato con l'altro metodo.

Sostanza gr. 0.1007: AgCl 0.0470.

Trovato %: Cl 11.3, cioè nè più nè meno che la quantità calcolata per il sale neutro riportato sopra.

La piccola differenza in meno in cloro, ottenuta nel prodotto preparato col primo metodo, è da attribuirsi alla tendenza generale che hanno questi sali a perdere dell'acido, nelle ripetute cristallizzazioni, per trasformarsi in sale basico. Ed è così che si spiega la formazione del sale basico $(C_{18}H_{31}NO . HCl)_2 C_{18}H_{31}NO$, che abbiamo osservato e descritto nel processo di purificazione della solanidina: perchè ivi si insiste molto a lungo con numerose cristallizzazioni per purificare il cloridrato proveniente dall'idrolisi; nè tale perdita viene arrestata del tutto dalla presenza delle piccole quantità d'acido che in quel processo si vanno aggiungendo.

2. *Bromidrato neutro*: $C_{18}H_{31}NO.HBr$. — Fu preparato in soluzione in etere assoluto per azione della corrente di HBr puro e secco, nelle condizioni esposte per il cloridrato. Il precipitato ottenuto venne purificato puro identicamente. ridisciogliendolo in alcool assoluto e riprecipitandolo con etere assoluto. e poi cristallizzandolo dall'alcool concentrato. Si presenta come polvere cristallina bianca, che al microscopio risulta costituita da prismi retti, sottili, uniformi. Nell'acqua anche a caldo è pochissimo solubile, ed il filtrato s'intorbida con nitrato di argento; è insolubile negli acidi diluiti, solubile in quelli concentrati, bene nell'alcool. anche se un pò diluito, e da esso si ottiene cristallizzato in prismetti allungati; nell'etere è quasi affatto insolubile. Riscaldato in tubicino ingiallisce lievemente, già a temperatura piuttosto bassa, più marcatamente a 270°. e fonde a 282-283° con decomposizione.

Sostanza gr 0.4221 : AgBr gr. 0.2132:

Br trovato %: 21,3; calcolato per $C_{18}H_{31}NOHBr$: 22,3.

La differenza in meno ottenuta di bromo dimostra che anche questo sale, quando si insiste nel cristallizzarlo più volte, perde HBr dando sale basico. Basta fermarsi alle prime due cristallizzazioni per poterlo analizzare. I risultati più concordanti si ebbero. come si è visto. col medesimo sale ottenuto direttamente dalla solanina, di cui ho parlato avanti.

3. *O-nitrobenzoato*: $C_{18}H_{31}NO.C_6H_4.NO_2.CO_2H$.

Anche per la preparazione di questo sale si sono fatti reagire una mol. di solanidina con una mol. e mezza d'acido o-nitrobenzoico, per metterne sempre un eccesso sul calcolato, e precisamente gr. 0,6 di base con gr. 0,5 d'acido. Si sciolse questo nella minore quantità possibile di alcool a 95° e si aggiunse la solanidina ridotta in polvere finissima, mantenendo tutto alla temperatura d'ebollizione. Si osservò reazione abbastanza viva: si lasciò quindi raffreddare un poco, si aggiunse acqua sino ad intorbidamento, si ritornò a riscaldare. e la soluzione limpida si filtrò a caldo. Col raffreddamento si deposita il nuovo sale sotto forma gelatinosa. Venne raccolto e cristallizzato di nuovo dall'alcool, avendo però la cura di tenere immerso il matraccio, durante la cristallizzazione, in bagno d'acqua calda, poichè altrimenti la sostanza non cristallizzerebbe, ma si deporrebbe amorfa.

Per ottenere buone forme conviene che il raffreddamento avvenga nel modo più lento possibile.

Si raccoglie, si polverizza, si lava con etere anidro per eliminare l'eccesso d'acido che può contenere e si ritorna a cristallizzare dall'alcool nel modo sudetto. Così preparato si presenta come sostanza bianca, cristallizzata in bei prismi incolori. lucenti, che fondono a 222° senza decomporsi.

Sostanza gr. 0.3150: N cc. 17,6 a 20° e mm. 753, di Hg.

N trovato %: 6.30; calc. per $C_{18}H_{31}NO.C_6H_4.NO_2.CO_2H$: 6,30.

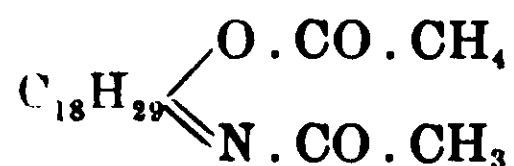
4. *Picrato*: $C_{18}H_{31}NO.C_6H_4(NO_2)_3OH$ — Si adoperarono anche per questo sale per una mol. di base, disciolta in alcool. mol. 1 $^1/_2$ d'acido che, come pel sale precedente, fu aggiunto in polvere a poco a poco. La reazione però non è viva: per farla completare si riscalda a ricadere per mezz'ora. si filtra a caldo e si lascia cristallizzare. Il prodotto ottenuto si fa essicare alla stufa a 50°. poi si riduce in polvere finissima. si lava bene con molto etere anidro, finchè questo non passa più colorato. e si ricristallizza da alcool a 95° per altre due volte. Si ottengono così bellissimi cristalli giallo citrini, alquanto grandi, che al microscopio si presentano sotto forma di prismi splendenti. quadrangolari. trasparenti. Riscaldato in tubicino capillare si va colorando in giallo aranciato e fonde a 144 - 145° senza decomporsi:

Sostanza gr. 0.2940: N cc. 28,6 a mm. 753 di Hg e 22°.

N trovato %: 10,92; calc. per $C_{18}H_{31}NO.C_6H_4(NO_2)_3OH$: 10.76.

Sia per la solanina che per la solanidina ho voluto preparare dei sali d'acidi azotati. per poter aumentare le percentuali di N nella sostanza d'analizzare. che nelle due basi d'origine sono molto piccole. e quindi rendere meno sensibile ogni eventuale causa d'errore sperimentale. I risultati del tutto concordanti tra calcolato e trovato ottenuti con i sali di questi due acidi azotati usati sono una valida conferma della esattezza della nuova formola calcolata per la solanidina.

Biacetilsolanidina s.

$$C_{18}H_{29}\begin{cases} O.CO.CH_4 \\ N.CO.CH_3 \end{cases}$$

(Con Ferrari). Gr. 0,5 di solanidina vennero disciolti a caldo in gr. 5 d'anidride acetica e messi a ricadere per cinque ore.

La soluzione di color rosa venne quindi gettata in acqua: sulle pareti del recipiente si rapprese, dopo poco tempo, una massa biancastra, gommosa, che si stacca a stento. Raccolta su filtro venne lavata con acqua e lasciata disseccare su carta bibula. Tentando di cristallizzarla, per quanto si siano usati solventi e condizioni diverse, non si raggiunse lo scopo. Impiegando la ligroina calda che sembrava si prestasse meglio, nulla cristallizzava col riposo; e per evaporazione del solvente restava una sostanza gommosa, attaccaticcia.

Mi limitai pertanto ad eseguirne la saponificazione, per vedere se era possibile ritornare al prodotto d'origine e cercare nel medesimo tempo di determinare il numero di acetili che potevano essere entrati nella molecola.

La lasciai perciò in un essicatore a vuoto, a paraffina e potassa per varii giorni, per asportarvi tutto il solvente, quindi ne pesai gr. 0.7726 e la trattai con cc. 50 di soluzione $^N/_{10}$ di potassa alcoolica, scaldando a ricadere a bagno maria per tre ore. Neutralizzai infine con una soluzione titolata d'acido solforico, adoperando come indicatore la fenolftaleina, perchè la solanidina non ha azione su questo indicatore, mentre invece agisce sul tornasole.

Computando in acetili si ha:

Trovato $^0/_0$	Calcolato per	
	$C_{18}H_{30}NO \cdot COCH_3$	$C_{18}H_{29}NO \cdot 2COCH_3$
23	13.46	23.82

Quindi il composto, per quanto amorfo, è un biacetilderivato, ed essendovi un solo atomo di ossigeno nella molecola della solanidina, bisogna ritenere che oltre ad essere questo sotto forma di ossidrile, l'azoto si trovi sotto forma imidica. Si trattava però di vedere se durante l'azione dell'anidride acetica la solanidina fosse rimasta inalterata e quindi se si poteva riottenere dalla saponificazione sudetta. A questo scopo alcalinizzai di nuovo il liquido alcoolico e precipitai con acqua: si formò un precipitato bianco di aspetto colloidale, che non si riuscì affatto a filtrare neanche ricorrendo ai mezzi che di solito in questi casi possono riuscire più efficaci, come l'aggiunta di sale, il congelamento della soluzione, una forte agitazione ecc. Si acidificò allora con acido cloridrico: si ottenne un precipitato caseoso che si potè filtrare abbastanza fa-

cilmente. Le acque madri vennero evaporate a secco a bagno-maria ed estratte con alcool assoluto per cercare se si fosse formato il cloridrato di qualche base solubile. Ma scacciando il solvente non si ebbe alcun residuo.

Il precipitato caseoso conteneva cloro, venne disciolto prima in alcool a 95 e la soluzione venne diluita con acqua: precipitò sotto forma di gocce gommose, attaccaticcie che essiccate fondevano a temperatura molto bassa. Trattata con benzolo divenne molto più bianca e si lasciò cristallizzare da alcool diluito dando una sostanza col punto di fusione molto vicino a quello del cloridrato di solanidina. Messane in libertà la base col solito trattamento, si arrivò ad un prodotto di aspetto simile a quello della solanidina e coincidente nel punto di fusione.

La soluzione benzolica di lavaggio abbandonata a sè dopo evaporazione del solvente lasciò una sostanza gommosa che, data la scarsità del prodotto, non si riuscì a purificare.

Azione dei composti organomagnesiaci sulla solanidina s. (Con Ferrari)

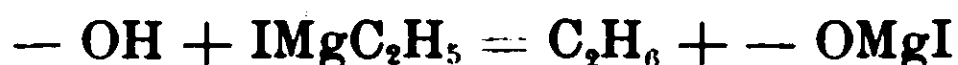
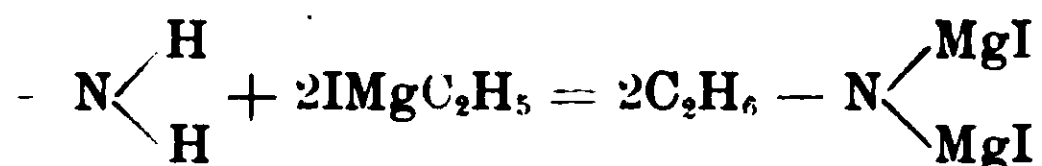
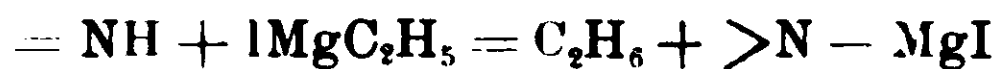
Si preparò l'ioduro di magnesioetile col solito metodo di Grignard cioè gr. 0.12 di magnesio vennero trattati a ricadere con gr. 0.78 di ioduro di etile e poco etere anidro. Ottenuta la soluzione completa si versò in un imbuto a rubinetto chiuso con valvola ad acido solforico e si lasciò cadere a poco a poco in una bevuta contenente gr. 0.5 di solanidina disseccata a 105°, sospesa in polvere in etere assoluto. Le proporzioni erano state calcolate in modo che ad una molecola di base ne corrispondevano tre di composto magnesiaco.

Il refrigerante al quale era attaccata la bevuta era stato messo in comunicazione con un apparecchio speciale, una specie d'azotometro a mercurio che sarà descritto in un'altra Nota, destinato a raccogliere e a far passare il gas che si sarebbe sviluppato durante la reazione. Infatti a reazione terminata, si potè notare che i cc. di gas raccolti erano 113: dedotti quelli della soluzione del composto magnesiaco aggiunto e la tensione dell'etere, si avevano cc. 103 di etane sviluppatosi alla temperatura e pressione che vennero misurati. Come ho accennato nell'introduzione, l'ioduro di

magnesioetile reagisce coll'idrogeno ossidrilico, amidico, imidico, con formazione di etane, nel seguente modo:

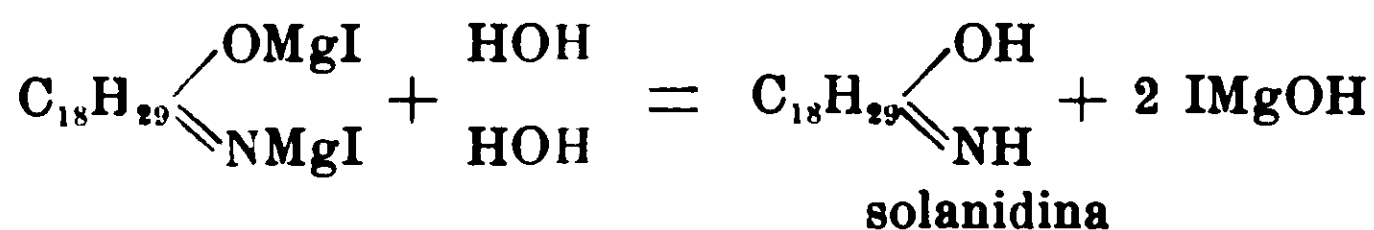
$$= NH + IMgC_2H_5 = C_2H_6 + >N - MgI$$

$$-N\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + 2IMgC_2H_5 = 2C_2H_6 - N\begin{matrix} MgI \\ MgI \end{matrix}$$

$$- OH + IMgC_2H_5 = C_2H_6 + - OMgI$$

Perciò dalla quantità di gas che nella reazione si sviluppa si può avere una prima indicazione sul numero di molecole di composto organo magnesiaco che entrano in reazione. Nel caso nostro con gr. 0.5 di solanidina alla temperatura e pressione alla quale si era misurato il gas. se fosse entrata in reazione una sola molecola di ioduro di magnesio etile si sarebbero sviluppati cc. 51 di etane, se due il doppio 102, se tre il triplo, cioè 153.

Come si vede, il calcolato per due molecole corrisponde con sufficiente esattezza col trovato, e quindi si può concludere per la presenza di un ossidrile e di un gruppo imidico.

Il prodotto magnesiaco così ottenuto dalla solanidina, trattato con acqua, ha ridato la solanidina inalterata, per la nota reazione:

$$C_{18}H_{29}\begin{matrix} OMgI \\ NMgI \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = C_{18}H_{29}\begin{matrix} OH \\ NH \end{matrix} + 2\ IMgOH$$

solanidina

Azione del cloruro di acetile sul composto iodo magnesiaco della solanidina.

(Con Ferrari).

E' noto specialmente per le ricerche di mio fratello Bernardo sul pirrolo e l'indolo ecc. oon quanta facilità reagiscano i cloruri acidi sui composti organo-magnesiaci contenenti il radicale —MgI legato all'ossigeno, all'azoto o al carbonio, secondo le equazioni:

$$-OMgI + ClCOCH_3 = MgICl + -OCOCH_3$$

$$=NMgI + ClCOCH_3 = MgClI + =NCOCH_3$$

$$\equiv CMgI + ClCOCH_3 = MgICl + \equiv CCOCH_3$$

Ho cercato quindi di preparare il derivato acetilico con questo processo, che si svolge a bassa temperatura, in soluzione eterea ed è molto blando, per vedere se si potesse riuscire ad ottenere per questa via un prodotto cristallizzato. Perciò ripetei la preparazione del composto iodo-magnesiaco della solanidina, ottenuta nel modo su detto, impiegando per gr. 1 di solanidina, resa anidra a 105°, gr. 0.24 di Mg e gr. 1,56 di C_2H_5I e su di esso si fece cadere per mezzo di un imbuto a rubinetto e a goccia a goccia, raffreddando, gr. 0,5 di cloruro di acetile anch'esso disciolto in poco etere assoluto: poscia si mise a ricadere per cinque ore. Si separò una polvere rossastra che si trovò mescolata assieme a polvere gialla. Si trattò tutto con acqua e la soluzione eterea si diseccò rapidamente su cloruro di calcio fuso. Evaporato il solvente rimase un liquido rossastro, attaccaticcio, che per aggiunta d'etere freddo dava una sostanza gommosa, solubilissima in tutti i solventi. Si fece bollire con etere in presenza di carbone animale per decolorarla: ma dopo due ore di ebollizione conservò il suo colore inalterato. Tutti i tentativi per cristallizzarla che si erano impiegati per il prodotto ottenuto dall'azione dell'anidride acetica sul'a solanidina anche in questo caso rimasero infruttuosi. Mi limitai allora ad operarne la saponificazione come con l'altro prodotto, cercando di determinare il numero di acetili entrati nella molecola. Lavorando in condizioni analoghe a quelle allora descritte ed impiegando gr. 0,2060 di prodotto si trovò una percentuale di acetile uguale a 22,85, corrispondente appunto al derivato diacetilico, e similmente nella soluzione si constatò la presenza della solanidina rigeneratasi nella saponificazione.

Il risultato ottenuto per mezzo del composto iodo-magnesiaco era perciò identico a quello ricavato per azione diretta dell'anidride acetica.

Azione dell'acido nitroso sulla solanidina. Azosolanidina s.

Alcune ricerche preliminari, eseguite in collaborazione con Moneta, mi avevano dimostrato che facendo agire il nitrito sodico sulla soluzione della solanidina in acido acetico glaciale si perviene ad un prodotto che non contiene più azoto e sembra corrispondere a quello ottenuto con Cesaris per decomposizione e simultanea idrolisi dell'azosolanina.

Limitando l'azione dell'acido si è potuto isolare il prodotto azotato intermedio che lo fornisce.

(Con BUZIO). A tale scopo si sciolse gr. 1 di solanidina polverizzata nella minore quantità possibile di alcool concentrato contenente gr. 0,5 d'acido acetico, che ne facilita la soluzione; e quando la soluzione fu completa, si aggiunse a temperatura ordinaria ed a gocce gr. 0,26 di nitrito sodico disciolto in pochissima acqua, agitando continuamente. Ad ogni goccia di nitrito compaiono dei fiocchi della sostanza bianca, nuova, che si forma. Col riposo si separa una massa cristallina di aghetti abbastanza lunghi, quasi bianchi, leggermente verdastri, che vengono raccolti su filtro, lavati con un po' di alcool diluito e purificati per ripetute cristallizzazioni dall'alcool ordinario, in cui è poco solubile, fino a costanza nel punto di fusione. Si presenta allora sotto forma di aghetti prismatici, regolari, microscopici, lucenti, bianchi, con una leggerissima tinta verdognola, che si riscontra pure nel corrispondente composto solaninico recentemente preparato; fonde a fiamma alta a 260° con decomposizione. Il rendimento è sodisfacente.

E' pochissimo solubile nell'alcool concentrato, abbastanza solubile in benzolo, specialmente a caldo, e da esso cristallizza assai bene in rosette di aghi prismatici: così pure in etere ed in acido acetico a freddo. Per analogia col corrispondente composto della solanina lo chiamerò azosolanidina.

(Con CESARIS). La sostanza disseccata nel vuoto su paraffina e potassa diede all'analisi i seguenti risultati:

I Sostanza gr. 0,2126: CO_2 gr. 0,5436; H_2O gr. 0,1767;

II. Sostanza gr. 0,1605: CO_2 gr. 0,4090; H_2O gr. 0,1383;

III. Sostanza gr. 0,2392: N cc. 15 a 765 mm. di Hg. ed alla temp. di 3°;

IV. Sostanza gr. 0,2063 riscaldata a 105° sino a peso costante perdette di peso gr. 0,0067.

Trovato %

	I	II	III	IV	Media
C	69,74	69,50	—	—	69,62
H	9,51	9,64	—	—	9,57
N	—	—	7,70	—	7,70
H_2O	—	—	—	3,24	3,24

L'analisi della sostanza disseccata a 105°, utilizzando quella in cui si era determinata l'H_2O, ha dato:

I. Sostanza gr. 0.1814: CO_2 gr. 0.4848; H_2O gr. 0.1560;

II. Sostanza gr. 0.2106: N cc. 14,1 a 6° e 754 mm. di Hg.

Trovato %

C 72,89:

H 9,63:

N 7.94.

Siccome lo studio di questa interessante sostanza si è potuto riprendere soltanto ora, dopo lunga involontaria interruzione avvenuta subito dopo che fu preparata, mi riservo d'indicarne la formola in una prossima memoria.

Intorno al comportamento, per mostrarne l'analogia con l'azosolanina. dirò soltanto che l'azosolanidina riscaldata con soluzione di acidi, sia inorganici che organici, perde tutto l'azoto e col variare un po' delle condizioni pare dia origine a prodotti diversi, tra i quali si riscontrano pure quelli ottenuti con Cesaris per idrolisi del solanolo e decomposizione ed idrolisi dell'azosolanina.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università, febbraio 1911.

Sul peso molecolare e la formola di costituzione degli acidi solforico e nitrico.

Nota di GIUSEPPE ODDO e GIOVANNI ANELLI.

(*Giunta il 20 febbraio 1911*).

Nell'ultimo lavoro sull'acido solforico crioscopicamente assoluto come solvente, pubblicato da uno di noi (Oddo) assieme al Dr. Scandola [1]. fu dimostrato che col solfato dimetilico, mentre si ottengono per il peso molecolare valori notevolmente inferiori a quello corrispondente alla molecola intera, si ricava una quantità

[1] Gazz. chim. ital. XL. b. 182 (1910). Rammentiamo che in quel lavoro fu dimostrata la non esistenza allo stato liquido dell'acido solforico veramente assoluto: e che « crioscopicamente assoluto » si deve intendere quello che presenta il massimo punto di congelamento, cioè 10°.43.

tale di solfato acido, ehe volendola attribuire tutta a formazione dell'estar CH_3HSO_4, ed introducendo tale correzione nei risultati crioscopici, questi salgono a 125-141 % della molecola teorica.

Fu accennato allora che questo fatto interessante poteva spiegarsi ammettendo si fosse formato in soluzione solforica dell'ester acido del tipo $RH_3S_2O_8$.

La determinazione del peso molecolare del solfato dimetilico in soluzione acetica e benzolica fece subito escludere che la formazione d'un tale solfato triacido potesse dipendere da molecola doppia del solfato dimetilico. Nei due solventi si ottenne difatti per questo ester $M = (CH_3)_2 SO_4$.

Poichè il raddoppiamento della molecola avveniva soltanto nel disciogliere quest'ester in acido solforico, si rendeva necessario ammettere che l'acido solforico avesse per se stesso formola doppia, cioè $(H_2SO_4)_2$.

Le notizie che si riscontrano in letteratura sul peso molecolare dell'acido solforico sono poche e disparate.

Allo stato di vapore fu determinato da Deville e Troost [1] alla temperatura di 440° (vapori di zolfo), cioè a 102° al di sopra del punto d'ebollizione; e fu trovata rispetto all'aria la densità 1,74, corrispondente al peso molecolare 50,2; essendo $H_2SO_4 = 98$. Questo risultato, circa la metà del teorico, dimostra che a quella temperatura l'acido solforico è quasi completamente dissociato in $SO_3 + H_2O$.

Inoltre per le antiche esperienze di Marignac [2] è noto che l'acido solforico dopo prolungata ebollizione contiene sempre un piccolo eccesso di acqua, e cioè circa eq. $^1/_{12}$ per ogni eq. di SO_3; anche quando si è sottoposto all'ebollizione un acido fumante; ne avremo la conferma in un prossimo lavoro. Questo fatto dimostra come la dissociazione in $SO_3 + H_2O$ avvenga in parte per lo meno, anche alla temperatura d'ebollizione; e dei due prodotti formatisi SO_3 si elimina più facilmente, perchè più volatile.

Finalmente dalle citate esperienze crioscopiche di uno di noi (Oddo) e Scandola [3] è risultato che tale dissociazione incomincia anche a temperatuta ordinaria; e sono appunto le quantità dei due acidi

[1] Compt. Rend., *56*, p. 895, (1863).
[2] Annales Chimie Physique 3. s. *58* p. 257 (1853)
[3] L. c.

$H_2SO_4 . SO_3$ ed $H_2SO_4 . H_2O$, cui danno origine, che rendono l'acido solforico crioscopicamente assoluto discreto conduttore dell'elettricità.

Determinazioni di peso molecolare dell'acido solforico in soluzione ne abbiamo trovato in letteratura due soltanto. La prima nella grande memoria sulla crioscopia di Raoult del 1884 [1]: in soluzione acetica dice d'aver ottenuto l'abbassamento molecolare circa metà del normale, cioè 18,6 invece di 39. Attribuì però questo risultato all'avidità che possiede questo acido per l'acqua, e non se ne occupò più oltre; nè come lui alcun altro.

La seconda determinazione fu fatta nel 1905 da Lespieu [2] in soluzione in acido cianidrico, nel quale ottenne abbassamento molecolare normale; e poichè il medesimo risultato ebbe con l'acido monocloroacetico, mentre con i sali ricavò abbassamento doppio, credette quel solvente avesse la proprietà di ionizzare i sali e non gli acidi, ed attribuì a questi ultimi formola semplice.

Più numerose ricerche sono state eseguite per determinare il così detto fattore d'associazione molecolare che presenta l'acido solforico allo stato liquido; ma anche in questo caso i risultati variano col variare del metodo sperimentale e degli autori. Vernon [3] trovò che allo stato liquido l'ac. solforico è dimero: $(H_2SO_4)_2$; Aston e Ramsay [4] invece, impiegando l'acido distillato della sudetta concentrazione data da Marignac H_2SO_4 $^1/_{12}$ H_2O, osservarono che tra 10,2 e 132°,5 la molecola in media risultava $(H_2SO_4)_{32,3}$; tra 132,5 e 184°,5: $(H_2SO_4)_{19,1}$; tra 184,6 e 237°.7 : $(H_2SO_4)_{6,7}$ e tra 237,7 e 281° : $(H_2SO_4)_{2,8}$. Vaubel [5] in vicinanza del punto d'eboll. ottenne $(H_2SO_4)_{1,98}$; al contrario Longinescu [6] ebbe valori quasi normali per H_2SO_4

Disaccordo pure si trova nelle deduzioni d'indole chimica. Secondo Maumenè [7] l'acido bollito da recente e quello bollito da alcune settimane sviluppano quantità di calore diverso quando

[1] Annales Chimie Physique, 6 s. II, 72 (1884).
[2] Chem. Centralblatt (1905), I, 1314.
[3] Gmelin-Kraut, Handb. anorg. Ch. VII Aufl., 1, 505.
[4] Journ. chem. Soc. (London) *65*, 170, (1894).
[5] Journ. prakt. Chem. (2) *57*, 35, (1898).
[6] Chem. Central. II, 1045 (1903).
[7] Berichte, *8*, 1361 (1875) e *9*, 442 (1876).

vengono mescolati con la medesima quantità d'acqua ovvero d'olio d'uliva. quindi debbono avere struttura molecolare diversa; invece secondo Berthelot ([1]) il calore di soluzione nei due casi è eguale.

Va menzionato finalmente un lavoro critico di A. Geuther ([2]) del 1883, il quale spiegò la formazione di alcuni composti doppi di sali di acidi solfonici con ester solfonici neutri, ottenuti da lui e dai suoi discepoli ([3]), ammettendo siano « Abkömmlinge einer Dischwefelsäure » (p. 392 ed altrove). Da un tale ipotetico acido dimero $(H_2SO_4)_2$ egli ritiene derivino i solfati acidi della formola $MHSO_4 . H_2SO_4$; quelli $M_2SO_4 . MHSO_4$; i solfati doppi $MM'_2 S_2O_8$; ed i solfati acidi ordinari $MHSO_4$ ed i solfati neutri M_2SO_4 che presentano il fenomeno dei dimorfismo o. in generale, di polimorfismo, contengano o no molecole d'acqua di cristallizzazione. In nessun punto della memoria risulta quale grandezza molecolare attribuisca l'autore all'acido solforico conosciuto.

Noi abbiamo ora eseguito tre ordini di ricerche.

I. In una serie di esperienze ripetemmo la determinazione del peso molecolare dell'acido solforico col metodo della densità di vapore, usando l'apparecchio di V. Meyer; però a differenza di Deville e Troost, abbiamo voluto riscaldare alla più bassa temperatura che ci avesse permesso di conservare l'acido solforico allo stato di vapore. ed impiegammo a questo scopo bagno di vapori d'antracene (p. e. 351) o di trifenilmetano (p. e. 358°).

Due determinazioni eseguite con acido solforico crioscopicamente assoluto ci diedero $M = 101,9$ e 100.9.

Poichè per H_2SO_4 si calcola $M = 98$, e non vi è dubbio che una parte delle molecole di H_2SO_4 a quella temperatura sono dissociate in SO_3 e H_2O, queste due esperienze dimostrano che a 10-20° al di sopra del p. e. i vapori dell'acido solforico risultano costituiti da una mescolanza di molecole $(H_2SO_4)_2$, H_2SO_4, SO_3 e H_2O in equilibrio termico tra loro ed in rapporto che non è facile definire, dato che ogni molecola dimera $(H_2SO_4)_2$ ne compensa una dissociata in SO_3 e H_2O, per lasciare inalterato il valore normale di 98.

A conferma di questo risultato abbiamo voluto eseguire altre esperienze con acido solforico contenente quantità note in eccesso

([1]) Compt. Rend. *85*, 919 (1877).
([2]) Annalen *218*, 288.
([3]) Ibidem. p. 257-288.

di acqua. ovvero di SO_3, per vedere se, limitando a questo modo la dissociazione in SO_3 ed H_2O. si fossero ottenuti valori ancora più elevati dei precedenti. Con l'acqua l'esperienza confermò pienamente la nostra previsione; perchè in tre determinazioni eseguite con quantità diverse di H_2O, tenendo conto, bene s'intende, del volume ch'essa andava ad occupare allo stato di vapore. abbiamo ottenuto $M = 119$; 100.2; e 103.2.

Con un eccesso di SO_3 invece il tubo di V. Meyer è stato molto intaccato ed i risultati non si possono ritenere attendibili. Risulta inoltre che a quella temperatura $2\,SO_3$ si dissocia in parte $2\,SO_2 + O_2$. Difatti abbiamo ottenuto valori più bassi. cioè $M = 97,67$ e 89.7.

Trascurando queste ultime esperienze. le altre con acido solforico crioscopicamente assoluto o contenente una quantità nota di H_2O concordemente dimostrano che a 10-20^0 al di sopra del punto d'ebollizione coesistono molecole dimere $(H_2SO_4)_2$, assieme a molecole semplici H_2SO_4 ed ai prodotti di dissociazione SO_3 e H_2O. All'ebollizione quindi l'acido solforico subisce non un solo processo di dissociazione. come si era ritenuto finora, bensì due contemporaneamente. cioè quello delle molecole dimere in semplici, e l'altro delle molecole semplici nei due componenti SO_3 e H_2O.

II. Maggiori difficoltà presentava lo studio della questione dal punto di vista crioscopico. E' noto per le esperienze di Raoult, Paternò ed in seguito di molti altri che nei solventi non contenenti ossidrile gli acidi danno molecola doppia. e come questo fatto sia stato finora da tutti interpretato ammettendo che quei solventi abbiano la proprietà d'associare le molecole.

Senza tener conto che nessuno si è mai preoccupato di cercare a che cosa dovesse attribuirsi chimicamente tale supposto fenomeno d'associazione, a nessuno è venuto in mente, per quanto da noi si sappia, di dubitare che invece di proprietà associante di quei solventi non ossidrilati si potesse trattare di proprietà dissociente che. con processi chimici da definire ancora caso per caso. esercitano gli altri solventi sulle molecole degli acidi. i quali sciolti in essi danno la supposta molecola semplice; e come per gli acidi così per parecchi altri corpi.

Venuto a noi questo sospetto, sarebbe stato difficile definirlo per mezzo di tentativi non diretti da alcun criterio razionale. A noi invece è riuscito molto facile. perchè abbiamo preso subito a

guida i nuovi concetti strutturistici esposti da uno di noi (Oddo) nel suo recente lavoro sulla mesoidria [1], fondati sulle differenze di comportamento che mostrano i diversi acidi.

Noi abbiamo preso a termine di confronto per le nostre ricerche l'acido nitrico, perchè sulla sua funzione d'acido vero e proprio, paragonabile per la sua struttura non mesoidrica a quella degl'idracidi degli alogeni, non poteva sorgere alcun dubbio; e sperimentalmente presentava su questi il vantaggio d'essere liquido a temperatura ordinaria.

Incominciammo col determinare il peso molecolare dell'acido nitrico, il più puro possibile, nei così detti solventi associanti, come sono ritenuti la nitrobenzina ed il bromuro d'etilene, studiati da Raoult [2] e da Ampola e Carlinfanti [3]. Nell'uno e nell'altro solvente trovammo che dava valori corrispondenti a quello della molecola semplice HNO_3, o soltanto di poco superiori, come vedremo nella parte sperimentale.

Ne studiammo allora il comportamento in acido acetico e monocloro-acetico, solventi nei quali gli acidi danno molecola semplice, come è noto per gli studi che ne hanno fatto Raoult ed altri del primo, e Mameli [4] del secondo; e ottenemmo valori uguali ai precedenti.

Veniva così a perdere presso di noi ogni valore la leggenda accreditata del potere associante dei solventi non ossidrilati in soluzione diluita; e, liberati da questo pregiudizio scolastico, passammo allo studio dell'acido solforico.

Non usammo per queste ricerche acido solforico crioscopicamente assoluto, cioè col p.f. 10°,43, ad evitare che la piccola quantità di SO_3 ch'esso contiene libera, a causa del sudetto grado di dissociazione, avesse potuto alterare i risultati agendo sui solventi. Impiegammo quindi acido che conteneva un piccolo eccesso d'acqua, che fondeva cioè a 10°.25.

L'acido solforico reagisce subito col bromuro d'etilene con separazione di uno strato acquoso alla superficie; quindi dei due solventi che non contengono ossidrile nella molecola usati

(1) Rend. Acc. Lincei XV, S. 5, 438; e Gazz. chim. ital. 37. a. 83 (1907).
(2) L.c. 78 e 80.
(3) Gazz. chim. ital. 26,b, 76 (1896).
(4) Gazz. chim. ital. 39,b, 579 (1909).

per l'acido nitrico potemmo utilizzare soltanto la nitrobenzina. Quivi ottenemmo valori del tutto corrispondenti a quello della molecola dimera $(H_2SO_4)_2$.

Passammo allora alle determinazioni negli acidi organici, ed operando con le dovute cure. che esporremo nella parte sperimentale, per ovviare le cause d'errori, ottenemmo valori che corrispondono anch'essi del tutto a quello della molecola dimera sia in soluzione in acido acetico, che in acido monocloroacetico e formico.

Tutte le esperienze concordemente hanno dimostrato che mentre l'acido nitrico in soluzione presenta sempre molecola semplice HNO_3, l'acido solforico invece dimostra sempre molecola dimera $(H_2SO_4)_2$.

Si può quindi concludere che l'acido solforico noto è l'acido corrispondente all'anidride solforica ordinaria o fibrosa. che uno di noi (Oddo) dimostrò pure dimera [1] della formola stechiometrica, cioè S_2O_6; e che l'acido monosolforico H_2SO_4. corrispondente all'anidride monosolforica SO_3 p. f. 14°8, e p. e. 46°.2, ancora non si conosce allo stato libero. Nei composti solforici monomolecolari si ripete cioè quanto era noto per quelli solforosi. nei quali è conosciuta allo stato libero soltanto l'anidride e non l'acido.

Sembra davvero strano come questa grande differenza di costituzione tra gli acidi nitrico e solforico sia potuta sfuggire finora: e come nessuno. p. es., si sia mai preoccupato di spiegarsi il grande sbalzo di temperatura che si riscontra nei punti d'ebollizione tra l'anidride solforica ed il cloruro di solforile da una parte. e l'acido solforico dall'altra:

SO_3	SO_2Cl_2	ac. solforico
p.e. 46°,2	p.e. 69°,1	p.e. 338°

mentre nella serie nitrica analoga le differenze sono molto meno notevoli:

$O_2N-O-NO_2$	O_2N-Cl	$O_2N.OH$
p. e. 47°	p.e. 5°	p. e. 86°

[1] Bulletin Société chim. Paris, III, *25*, 897. Gazz. chim. ital. *31*, *b*, 158; e Rend. Acc. Lincei, V. X, 207. (1901).

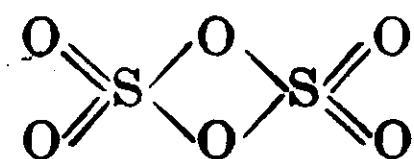
III. Dimostrata a questo modo, con processi fisici, la formola doppia dell'acido solforico, la nostra terza serie d'esperienze fu diretta a darne la conferma chimica, per tutta l'importanza che può avere il fatto sia per la scienza pura che per la chimica applicata. Le esperienze riguardano in genere la preparazione non più casuale, come era avvenuta finora, ma metodica dei solfati triacidi $MH_3S_2O_8$ sia di metalli che di basi organiche: di sali acidi al quarto $MM_1M_2H(SO_4)_2$, di sali acidi $MM_1M_2(SO_4)_2$ isomeri, di sali misti, cioè i sali finora detti doppi etc.

Tutti i metodi impiegati ed i prodotti ottenuti verranno descritti in una memoria successiva.

Qui, per darne un accenno, ci limitiamo a dire che per preparare i sali triacidi $MH_3(SO_4)_2$ basta spesso disciogliere, con le dovute cure, i solfati neutri, ovvero i cloruri, nella quantità calcolata d'acido solforico crioscopicamente assoluto, ovvero meglio in piccolo eccesso di quell'acido, e lasciar disseccare su mattone poroso nel vuoto su anidride fosforica. Per le basi organiche riesce dimostrativo questo comportamento: si versano separatamente in ligroina nelle quantità volute l'acido crioscopicamente assoluto e la base anidra e pura e si mescolano le due soluzioni: precipita subito un olio che si riesce a cristallizzare ed ha la composizione voluta $MH_3(SO_4)_2$. Uguali risultati si possono ottenere con la mescolanza diretta dei due prodotti nelle proporzioni stechiometriche.

Dimostrato pertanto in tutti i modi che la molecola dell'acido solforico è dimera di quella che si credeva finora, viene necessariamente la domanda: quale nuova formola di costituzione si deve attribuire a questo acido?

Uno di noi (Oddo) nel citato lavoro sull'anidride solforica fibrosa per spiegarne la costituzione ammise che la polimerizzazione della SO_3 si compia col medesimo meccanismo che nell'aldeide acetica nel dare paraldeide; cioè per mezzo di uno degli atomi di ossigeno legati allo zolfo per doppia valenza; e ne diede perciò la formola:

```
O       O       O
  >S<     >S<
O       O       O
```

Evidentemente l'acido solforico ordinario dimero si forma con processo analogo, e la presenza in esso degli atomi d'idrogeno

non può che rendere più facile il fenomeno di polimerizzazione. e da ciò la non esistenza dell'acido monosolforico.

Per analogia la formola di costituzione dell'acido solforico deve essere una delle seguenti:

HO\ O /OH
HO—S< >S—OH
O// O \\O
[I]

HO\ O /OH
O=S< >S=O
HO/ O \OH
[II]

Però la formola [I] crediamo sia da escludersi, perchè lascerebbe supporre la possibilità dell' esistenza d' un altro acido disolforico, isomero geometrico di quello noto, della costituzione:

HO\ O //O
HO—S< >S—OH
O// O \OH
[III]

cioè dell'isomero trans, avendo quello rappresentato dalla formola [I] la forma cis.

Ora se questo isomero potesse esistere sarebbe in alcun modo comparso con una differenza di punto di congelamento dell'acido crioscopicamente assoluto e per la nota trasposizione cui danno origine facilmente i composti di tale tipo in chimica organica. Invece per quanti punti di congelamento avessimo determinati dell'acido solforico crioscopicamente assoluto. esso è risultato sempre costante: mentre, come vedremo in altra memoria, ciò non avviene con qualche acido organico. Dobbiamo quindi ammettere come più probabile la formola [II], che piglia più completa espressione sintetica del comportamento generale dell'acido solforico nella formola mesoidrica seguente:

H≻ ≺O O≻ ≺H
| O |
O≺—≻S< >S≺—≻O
| O |
H≻ ≺O O≻ ≺H

nella quale come al solito con la sigla ≺ viene indicata la valenza che si sdoppia, per cui l'idrogeno piglia la posizione di mezzo. Secondo questa formola l'acido disolforico o acido solforico ordina-

rio sia che provenga da polimerizzazione dell'acido monosolforico non conosciuto, ovvero da idratazione della sua anidride, viene ad assumere sempre la medesima costituzione definitiva. Le altre si potranno avere al più come forme di transazione.

Vedremo in altro lavoro come la formola doppia interpreti bene tutto il comportamento dell'acido solforico, compreso quello come solvente in crioscopia; e come dove la struttura mesoidrica venga distrutta per sostituzione, la formola doppia dell'ac. solforico venga a mancare, come nel cloruro di solforile e nel solfato dimetilico.

Dopo tutto quanto abbiamo esposto sugli acidi nitrico e solforico è evidente che si rende oramai indispensabile un grande lavoro di revisione sulla costituzione di tutti gli acidi inorganici, ed organici. che abbiamo già incominciato e farà argomento di prossime pubblicazioni.

PARTE SPERIMENTALE.

I.

Peso molecolare del solfato dimetilico.

L'ester del commercio fu lavato bene con acqua, disseccato su cloruro di calcio e distillato, raccogliendo la frazione intermedia a p. e. costante di 188.°3.

In ac. acetico. K = 39

Solvente	Ester	Conc.	Abb. term.	M
15.7600	0,3803	2.413	0°,680	138,4
»	0,6236	3,956	1°,110	139

In benzolo. K = 51

Solvente	Ester	Conc.	Abb. term.	M
13,350	0,2689	2,014	0°,850	120.8
	0.3578	4,178	1°,608	132,5

Per $(CH_3)_2\ SO_4$ si calcola M = 126.

Quindi la molecola del solfato dimetilico è semplice, com'era anche da prevedere, dato il suo punto d'ebollizione. (Con Scandola).

II.

Densità di vapore dell'acido solforico.

Gli apparecchi di V. Meyer, di cui disponemmo, erano di vetro, e così pure il manicotto. Dopo le esperienze con l'acido solforico crioscopicamente assoluto e quelle con acido contenente una quantità conosciuta di acqua in eccesso ogni campione rimase quasi del tutto inalterato; invece nell'impiego d'acido contenente una quantità nota in eccesso d'anidride solforica veniva notevolmente intaccato, e dopo l'esperienza diventava quasi inservibile.

Mettendo dell'amianto in fondo al tubo, per impedirne la rottura nella caduta del tubicino contenente la sostanza, ricavammo talvolta valori più piccoli dell'ordinario e non concordanti. Non abbiamo ricercato ancora a che cosa ciò dovesse attribuirsi. Ovviammo tale inconveniente impiegando a quello scopo la lana di vetro. Ecco i risultati ottenuti:

A). Con acido solforico crioscopicamente assoluto.

I. A bagno di vapori d'antracene. H_2SO_4 impiegato gr. 0,0408; aria raccolta cc. 10 a mm. 751 di Hg e 22°.

II. A bagno di vapori di trifenilmetano. H_2SO_4 impiegato gr. 0,1096: aria raccolta cc. 27 a mm. 755 di Hg. e 22°.

	Trovato I	Trovato II	Calcoloto per H_2SO_4
M	101,9	100,9	98

I due valori ottenuti sono dunque di poco superiori a quelli teorici per H_2SO_4, e ciò dimostra che a quella temperatura esistono assieme molecole di $[H_2SO_4]_2$, H_2SO_4, SO_3 e H_2O, come si è detto avanti.

B). Con acido solforico contenente un piccolo eccesso di acqua su quello crioscopicamente assoluto e sempre a bagno di antracene.

III. L'acido conteneva 4,482 % di H_2O in eccesso. Acido impiegato gr. 0,1110, di cui H_2SO_4 = gr. 0.1060 ed H_2O = gr. 0,0050: aria raccolta cc. 27 a mm. 754 di Hg e 8°.

IV. Fu usato il medesimo acido dell'esperienza precedente. Abbiamo impiegato sostanza gr. 0,0384 corrispondente ad H_2SO_4

gr. 0,0367 ed H_2O gr. 0,0017: aria raccolta cc. 10,7 a mm. 754 di Hg ed a 9°.

V. L'acido solforico conteneva 17,447 % di H^2O in eccesso. Acido impiegato gr. 0,0298, corrispondente ad H_2SO_4 gr. 0,0246 ed H_2O gr. 0,0052: aria raccolta cc. 12 a mm. 755 di Hg e 7°.

Sottraendo in ogni caso al volume di gas raccolto quello dovuto alla quantità di vapore acqueo formatosi si ebbero i seguenti valori:

	Trovato %			Calcolato per H_4SO_2
	III	IV	V	
M	119,0	100.3	103,2	98

Questi risultati confermano del tutto i precedenti; di essi sono poco superiori a causa della presenza di vapori di H_2O, che hanno alquanto limitata la parziale dissociazione di H_2SO_4 in SO_3 e H_2O.

C). Con acido solforico contenente un piccolo eccesso di SO_3 su quello crioscopicamente assoluto

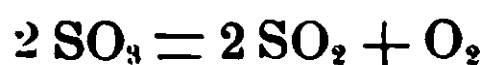
VI. L'acido conteneva 22,36 % di SO_3 in eccesso su quello crioscopicamente assoluto. Acido impiegato gr. 0,0872. corrispondente ad H_2SO_4 gr. 0,0677 ed SO_3 gr 0,0195; aria raccolta cc. 23,1 a mm. 747 di Hg e 24°.

VII. L'acido impiegato conteneva il 19,61 % di SO_3 in eccesso sull'assoluto: ne fu pesato gr. 0,0806, corrispondente ad H_2SO_4 gr. 0,0648 ed SO_3 gr. 0,0158: aria raccolta cc. 22 a 23° e mm. 752 di Hg.

Sottraendo al volume d'aria raccolto quello corrispondente alla SO_3, che si trovava in eccesso, risulta:

	Trovato		Calcolato per H_2SO_4
	VI	VII	
M	97,3	89,9	98

I valori un po' più bassi di quelli delle cinque determinazioni precedenti sono da attribuirsi, come si è detto, oltrechè al notevole attacco subìto dal tubo di vetro alla dissociazione parziale:

$$2\,SO_3 = 2\,SO_2 + O_2$$

che interviene pure a quella temperatura, e che la presenza in questo caso di notevole quantità di SO_3 rende manifesta.

III.

Peso molecolare degli acidi nitrico e solforico in soluzione.

Purificazione dei solventi. — Dei solventi impiegati la nitrobenzina e il bromuro d'etilene, provenienti dalla fabbrica Kahlbaum, furono ulteriormente purificati lavandoli bene con acqua, disseccandoli su cloruro di calcio fuso e distillandoli, raccogliendo la frazione intermedia a p. e. costante, relativamente di 209° e 131°. Per l'ulteriore purificazione furono fatti cristalizzare frazionatamente due volte, decantando la parte fusa. Nel loro impiego non presentarono alcun inconveniente.

Gli acidi formico, acetico e monocloroacetico furono purificati distillando frazionatamente a pressione rarefatta quelli glaciali forniti da Kahlbaum, e quindi sottoponendoli più volte a cristallizzazione parziale, decantando sempre bene la parte rimasta fusa. Malgrado però tutte le cure usate, per l'acido acetico non si riesce ad avere un acido rigorosamente assoluto, tale cioè da non influire più sulle prime determinazioni con acido solforico. A vincere questo inconveniente basta calcolare le determinazioni o secondo il criterio usato da uno di noi (Oddo) nello studio predetto sulla anidride solforica, cioè nelle determinazioni eseguite in serie eliminare le prime e tener conto soltanto delle successive quando il solvente incomincia a funzionare regolarmente; ovvero l'altro criterio introdotto pure per la prima volta da uno di noi (Oddo) lavorando assieme con Scandola [1], cioè di calcolare le singole determinazioni isolatamente, come vedremo che abbiamo fatto ove occorreva. Indicheremo i pesi molecolari così calcolati con l'espressione « *M per differenza* », mettendo M soltanto quando si vorrà indicare il peso molecolare che si ottiene tenendo conto della sostanza aggiunta al solvente anche nelle determinazioni precedenti.

L'acido nitrico fu preparato distillando quello puro di Kahlbaum, d. 1 52, su tre parti d'acido solforico crioscopicamente assoluto, dopo averlo decolorato facendovi passare una corrente d'aria secca. Rimase tuttavia leggermente giallognolo. Il suo titolo fu determinato spesso alcalimetricamente e, calcolato tutto in HNO_3, oscillò durante tutte le esperienze tra 100.37 e 100.98 %.

(1) Zeits. phys. Ch. *62*, 248 (1908) e Gazz. chim. ital. *38*, a, 609 (1908) e *40*, *b*. 191 (1910).

L'acido solforico fu preparato col noto metodo descritto da uno di noi (Oddo) e Scaudola (l.c.) e conteporaneamente da Hantzsch [1] per ottenerlo p.f. 10°.25, cioè con un piccolo eccesso di acqua su quello crioscopicamente assoluto, ad evitare, come si è accennato, l'azione che la SO_3 proveniente dal grado di dissociazione che ha l'acido crioscopicamente assoluto, dimostrata da Oddo e Scaudola, avrebbe esercitato sui solventi.

Ecco i risultati ottenuti:

Acido nitrico. $HNO_3 = 63$

A. In nitrobenzolo. K = 73.6

Solvente	HNO_3	Conc.	Abb. term.	M.
17,2870	0,1504	0,870	0°,857	76.5
»	0.2924	1,691	1 ,712	72.7
»	0,5140	2,973	3 ,189	68,6
17,0118	0.4006	2,355	2 ,488	69,7
»	0,6591	3,874	4 ,180	68,2
»	1.1411	6,708	7 ,344	67.2

Nulla di particolarmente notevole durante le determinazioni.

B. In bromuro d'etilene. K = 118.

Solvente	HNO_3	Conc.	Abb. term.	M.
30.9120	0,2400	0,776	1°,370	66,8
»	0,4532	1,466	2 .469	70,0
»	0.6578	2,128	3 ,450	72,8
31,1750	0.1624	0,521	0 ,830	74,1
»	0.4616	1,481	2 ,400	72,8
»	0,6959	2,232	3 ,485	75,6

Alla fine della determinazione la soluzione era appena giallastra, e soltanto dopo alcuni giorni si trovò gialla e sviluppava ipoazotide.

In questi due solventi dunque, per quanto non ossidrilati, l'acido nitrico si comporta identicamente e fornisce valori superiori soltanto di poco a quelli richiesti per HNO_3.

[1]) Zeits. phys. Ch. *61*, 257 (1908).

C. In acido acetico - K = 39

14,7550	0,1422	0,964	0°.540	69.6
»	0,3380	2.291	1 ,340	66,7
»	0,5648	3.828	2 ,370	63.0

Nulla di particolarmente notevole durante le determinazioni.

D. In acido monocloroacetico . K = 52

Solvente	HNO_3	Conc.	Abb. term.	M.
19.9015	0,1847	0,928	0°.675	71.5
»	0,6885	3,460	2 .655	67,8
»	1.0750	5,402	4 ,110	66,3

Durante la determinazione si è svolta leggerissima quantità di vapori nitrosi.

La determinazione in acido formico non si potè eseguire perchè vi reagisce subito energicamente.

Qualunque sia la natura del solvente i risultati tutti concordano nel dimostrare che l'acido nitrico ha molecola semplice, cioè HNO_3.

Acido solforico . H_2SO_4 = 98 e $(H_2SO_4)_2$ = 196

A. In nitrobenzolo . K = 73,6.

17,7286	0,3460	1,951	0°,800	179,4
»	0,6422	3.622	1 .465	182,0
»	0,9426	5,317	2 .070	189,0
»	1.3574	7,657	2 .695	209,1
17.1724	0.5380	3,133	1 ,240	186,0
»	1,0281	5.987	2 ,250	195.8
»	1,3962	8,130	2 .884	207,1
»	1,9776	11.516	3 ,877	218.6

Il solvente aggiungendovi ac. solforico diventa giallo, poi rossastro, pur mantenendosi limpido. Dopo circa 4 ore era quasi nero. Tutte le determinazioni danno peso molecolare corrispondente sempre alla formola doppia $(H_2SO_4)_2$, anche quella in soluzione fortemente concentrata.

B. In acido acetico. K = 39

Solvente	Ac. solf.	Conc.	Abb. term.	M	M per diff.
14,4544	0,2509	1,736	0°,268	252,6	252,6
»	0,9642	6,670	1,240	209,8	198.0
»	1,2177	8,424	1 ,600	205,3	190.0
16,4800	0.6127	3,718	0 ,570	254,4	254,4
»	1.0497	6,370	1 ,120	221,8	188,0
14,6356	0,1658	1,183	0 ,110	401,7	401,7
»	0,4951	3.383	0 .445	296.5	261.9
»	0,7169	4,898	0 ,740	258.1	200,3
»	1,1364	7,764	1 ,340	226,0	186.3

Come si vede in tutte queste tre serie d'esperienze le prime determinazioni danno valori irregolarmente elevati, che variano da un campione di solvente all'altro, dovuti ad evidenza alla quantità di acqua che il solvente ancora contiene, la quale combinandosi con l'acido solforico inalza il punto di fusione del solvente medesimo, rendendo di altrettanto minore l'abbassamento che dovrebbe provocare l'acido solforico disciolto e quindi più elevato il suo appariscente peso molecolare.

Corretta però questa causa d'errore, insita alla natura del solvente (fatto che nelle serie 1ª e 2ª è avvenuto dopo la prima concentrazione e nella 3ª dopo la seconda) tutte le altre determinazioni concordemente dimostrano che l'acido solforico pure in soluzione acetica ha molecola doppia, cioè $[H_2SO_4]_2$.

C. In acido monocloroacetico. K = 52

Questo solvente nello studio dell'acido solforico si può impiegare per una sola concentrazione ed una sola lettura; perchè alla medesima concentrazione ripetendo alla distanza di un minuto più volte le letture si trovano abbassamenti sempre maggiori di qualche centesimo di grado.

Dei risultati delle seguenti due serie si deve ritenere quindi valida soltanto la prima determinazione che, malgrado la poca adattabilità del solvente al nostro scopo, mostra sempre abbastanza che la molecola dell'acido solforico è doppia.

Solvente	Ac. solf.	Conc.	Abb. mol.	M	M per diff.
23.6789	0.2810	1,187	0°,375	164,6	164.6
»	0.6361	2.687	0 ,965	144,8	132.2
24.1662	0,0845	0.350	0 ,100	182.0	182,0
»	0.2653	1.098	0 ,400	142,7	129.6

D. **In acido formico**. K = 28

Anche questo solvente non è del tutto adatto allo scopo. Per ottenerlo anidro oltre che col metodo descritto avanti, nel passare alla seconda serie di queste esperienze lo preparammo distillandolo a pressione rarefatta su anidride fosforica. Potendosi esso difatti decomporre nel seguente modo per l'azione di un disidratante :

$$HCOOH = CO + H_2O$$

l'H_2O sarebbe stata trattenuta dall'anidride fosforica e lo CO si sarebbe eliminato con la distillazione.

Questo metodo è abbastanza rapido per ottenerlo anidro, ma non è certamente preferibile a quello della cristallizzazione parziale ripetuta e decantazione.

L'inconveniente maggiore invece che si riscontra con questo solvente è che l'acido solforico anche nelle condizioni crioscopiche incomincia a decomporlo secondo la sudetta equazione, come mostrano le rare bollicine di gas che si svolgono durante la determinazione, e gli abbassamenti di temperatura sempre maggiori nelle serie. Perciò anche per questo solvente bisogna ritenere attendibili soltanto i primi risultati e limitarsi ad una sola lettura.

Solvente	Ac. solf.	Conc.	Abb. term.	M	M per diff.
17.5812	0,0963	0,548	0°,085	180.5	180,5
»	0,3348	1.904	0 ,285	187,1	189.8
»	0,5620	3,196	0 .595	150,4	116,7
16,3588	0.0717	0,438	0 .070	175,2	175,2
»	0,1377	0.842	0 ,140	168.2	161,2
»	0,4448	2,718	0 ,528	141.5	132.1

Malgrado la facile decomponibilità dell'acido formico. le prime determinazioni dimostrano che l'acido solforico disciolto in esso ha sempre molecola $H_4S_2O_8$.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università, febbraio 1911.

I fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari.

III. Miscele ternarie isomorfe con una lacuna di miscibilità.

Memoria di N. PARRAVANO e G. SIROVICH

In questa memoria [1] continuiamo la discussione degli equilibri nei sistemi ternari con lacuna di miscibilità allo stato solido.

Qui ci occupiamo degli equilibri che si stabiliscono quando compaiono due lacune di miscibilità, le quali, per variazione della temperatura e per cause dipendenti dalle proprietà dei componenti, si incontrano e costituiscono una lacuna di natura diversa da quelle che sinora abbiamo incontrate, e che chiamiamo lacuna composta.

In una memoria successiva, dai casi di miscibilità incompleta allo stato solido fin qui trattati, deriveremo come casi limiti tutti i possibili sistemi ternari: quelli studiati sperimentalmente e quelli discussi teoricamente.

A questo modo sarà completata la prima parte della trattazione da noi intrapresa: partiti dalla discussione fatta da Schreinemakers dei sistemi con completa miscibilità, e supposto che nell'interno del triangolo compaia una lacuna di miscibilità, abbiamo studiate tutte le forme di diagrammi, per arrivare in ultimo — immaginando la lacuna di miscibilità estesa sino ad interessare i sistemi binari componenti il ternario — ad indicare la maniera di genesi di tutte le possibili forme di sistemi ternari.

L'andamento della solidificazione è stato studiato estesamente per quei casi per i quali nulla si conoseeva al riguardo, ed è stato per completezza accennato anche per i casi per i quali esso si poteva facilmente dedurre dalle conoscenze che finora si avevano in proposito.

Se invece di una sola lacuna di miscibilità allo stato solido, como abbiamo supposto sinora, facciamo l'ipotesi che se ne presentino due, si comprende come debbano generalizzarsi le considerazioni fatte: basta per ognuna di esse ripetere tutte le considerazioni innanzi esposte, perchè la presenza di questa seconda lacuna non

(1) Vedi Gazz. chim. ital., *41*. I, 417 e 478 (1911).

apporta nessuna modificazione a quel che si è detto per la prima.

Il caso però che si presentino due o più lacune, mentre in teoria è il più generale, in pratica invece si riscontrerà certo molto difficilmente; per questo, ed anche perchè la trattazione ne è molto semplice, noi non ci tratterremo oltre su di esso.

E' invece interessante lo studio del caso in cui due lacune si incontrino, sia per i nuovi rapporti che si vengono a stabilire, sia per i casi limite che da esso possono prendere origine.

Se due lacune vanno ad incontrarsi possono aversi tre casi: o il punto limite della linea binodale di una va a toccare l'altra linea binodale in un punto limite, ed in seguito una delle lacune penetra, per così dire, nell'altra; o il punto limite ora detto va a toccare l'altra linea in un altro punto qualsiasi, e quindi la prima lacuna penetra nella seconda dalla parte di questo punto: oppure infine le due lacune si toccano in due punti qualunque e quindi si compenetrano.

Abbiamo detto che la linea binodale è la linea descritta da quei piani inviluppanti la superficie ζ_s i quali la toccano in due punti. Se il primo contatto delle due lacune avviene nei punti limite debbono essere andati a coincidere i piani limite delle superficie binodali. A questo modo le due superficie rigate delle superficie binodali vengono a formare una unica superficie continua, e quindi non vi ha più ragione di considerare i piani limite nei punti ove è avvenuto il contatto. La retta di tangenza nel punto di contatto è la retta di coniugazione della superficie risultante.

Per variazione di temperatura e per cause inerenti alle caratteristiche dei componenti del sistema le due lacune possono compenetrarsi: ma dal momento in cui è avvenuto il primo contatto, abbiamo detto che devesi considerare una unica parte rigata della superficie binodale, ragione per cui tale compenetrazione farà variare di forma e di posizione l'intera superficie binodale e quindi la linea binodale. mentre la superficie binodale si manterrà sempre formata di una unica zona rigata e di due piani limiti. Ricadremo così nel caso di una sola lacuna. E neppure può dirsi che la speciale forma della linea binodale debba farci pensare che il caso che stiamo trattando possa avere in sè qualcosa di differente da quello in cui vi sia una unica lacuna, perchè, è bene dirlo esplicitamente. noi non abbiamo mai fatto alcuna ipotesi sulla natura della linea bino-

dale stessa, e le nostre deduzioni le abbiamo sempre tratte dalla natura della superficie binodale: ora questa per nulla differisce da quella fin qui considerata, e quindi questo caso non ci conduce alla determinazione di nuovi rapporti.

Se il primo contatto fra le due lacune avviene in modo che un punto limite di una delle linee binodali vada a toccare l'altra linea in un punto qualsiasi. vuol dire che il piano limite passante per il punto di contatto deve porsi tangente all'altra superficie binodale. e deve toccarla lungo la retta di coniugazione che passa per il punto di contatto.

E' bene fermare la nostra attenzione su tale piano. In esso giacciono due rette singolari: una è la retta di coniugazione appartenente alla linea binodale toccante (chiamiamo così quella nella quale il punto di contatto è il punto limite). l'altra è la retta di coniugazione della linea binodale toccata. Le due rette debbono essere distinte e si debbono tagliare precisamente nel punto di contatto delle due linee binodali.

Noi sappiamo però che il punto limite della linea di lacuna è costituito matematicamente di due punti ben distinti a distanza infinitesima fra di loro, e precisamente alla distanza infinitesima alla quale si trovano due punti della stessa curva. Quando avviene il contatto fra le due linee binodali i due punti in questione debbono trovarsi a far parte delle due linee binodali. e quindi debbono trovarsi su quel tale piano limite che è venuto ad essere tangente alla seconda superficie binodale. Tale piano perciò toccherà la superficie ζ_s in tre punti: di questi tre punti due appartengono alla linea binodale toccante, e. per il fatto di tale tangenza, appartengono al un certo ramo della linea binodale toccata, e l'altro appartiene all'altro ramo di quest'ultima linea binodale.

Da tutto ciò risulta che. quando il contatto fra le due linee binodali avviene nel modo indicato. nel piano limite passante per il punto in cui avviene il contatto si genera un triangolo di cui un lato è infinitesimo e trovasi sulla retta di coniugazione passante per il punto limite stesso. e gli altri lati, che sono coincidenti. si trovano sulla retta di coniugazione della linea binodale toccata.

Questo triangolo — che ha i vertici rappresentanti tre solidi fra loro in equilibrio —. per variazione di temperatura e per cause inerenti alle proprietà dei componenti. può variare di forma e di

posizione allo stesso modo delle lacune che lo hanno generato, in maniera che, se diciamo con frase impropria, come prima abbiamo fatto, che la lacuna toccante penetra nella toccata, il lato infinitesimo diventa finito. Si viene così ad avere un vero e proprio triangolo. perchè la distanza dei due punti coniugati dapprima infinitesima — essendo corrispondente a quella di due punti coniugati limite — ora diventa finita, appartenendo i due punti coniugati a due rami differenti della stessa linea binodale.

Il piano limite della superficie binodale toccante che si era posto tangente alla superficie binodale toccata ora non si può più chiamare così. e, siccome il triangolo che in esso si genera è un triangolo nel quale i miscugli compresivi si scindono evidentemente in tre fasi solide, lo chiameremo piano dei solidi, per distinguerlo dai triangoli di tre fasi finora nominati ove i miscugli compresivi si scindono in due fasi solide e una liquida.

La lacuna totale di miscibilità che si è venuta a formare presenta la sua proiezione sul triangolo delle concentrazioni simile a quella segnata nella fig. 1.

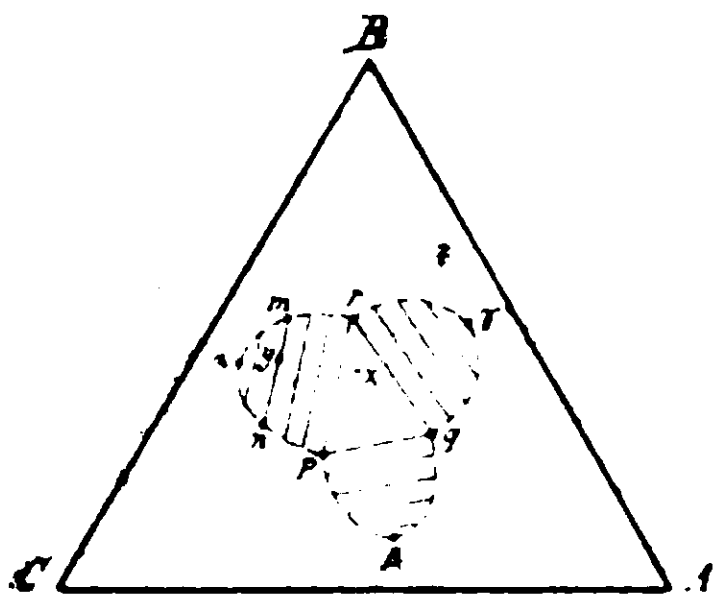



FIG. 1.

Come si vede, la linea binodale viene divisa in tre parti facenti capo ai vertici del triangolo dei solidi, ed ognuna di esse in due rami sui quali si trovano i punti coniugati di corrispondenza solido-solido distinti fra loro perchè concorrenti rispettivamente nei tre punti limite α, β, γ.

La superficie binodale si può in questo caso considerare generata da un piano che, partendo dalla posizione occupata dal piano dei solidi. ossia dalla posizione nella quale è possibile un triplo contatto con la superficie ζ_s. si muove inviluppando la parte rigata della superficie binodale, e descrivendo con i punti di contatto con la ζ_s rispettivamente le tre parti in cui è divisa la linea binodale. Nelle tre direzioni nelle quali si muove il piano in parola esso tocca costantemente in due punti la ζ_s. Tali punti, dovendo la linea binodale essere chiusa — perchè nel caso generale che stiamo considerando la lacuna non deve interessare i sistemi

binari componenti il ternario — dovranno andare via via avvicinandosi fino a coincidere rispettivamente nei punti limite α', β' e γ'.

Quindi la superficie binodale sarà costituita da tre falde rigate le quali, prendendo origine ognuna da un piano limite, vanno tutte a raccordarsi al piano dei solidi. Questo piano che, per ben comprendere quanto diremo in seguito, dobbiamo considerare esteso fino ai lati dei prisma concentrazione-potenziale, giace sempre al disotto della superficie binodale la quale a sua volta giace sempre al disotto della superficie ζ.

Nel triangolo *A B C* della fig. 1 possiamo distinguere tre specie diverse di equilibri: un miscuglio *z* non compreso nella lacuna può esistere allo stato solido in una sola fase; un miscuglio *y* compreso nella linea di lacuna e nella proiezione dalla parte rigata di questa consta allo stato solido sempre di due fasi *m* ed *n*; un miscuglio *x* infine, allo stato solido, consta sempre di tre fasi *p*, *q*, *r*.

Come sappiamo, la lacuna di miscibilità col variare della temperatura varia di forma e di posizione, e può succedere, per esempio, che, se essa si presenta dapprima come è segnata nella fig. 1, con innalzamento di temperatura, si scinda in due lacune semplici (chiamiamo così quelle che non comprendono in sè un triangolo di solidi), ed ognuna di queste per suo conto presenti un punto critico superiore.

Se ciò avviene, e se tracciamo la superficie di lacuna nel modo avanti descritto, otteniamo una superficie che si presenta simile a quella segnata nella fig. 2.

In questa abbiamo segnate diverse isoterme. Da principio i punti *r* e *q* sono ben distinti e il segmento fra essi compreso forma un lato del triangolo dei solidi. Per innalzamento della temperatura essi vanno via via avvicinandosi fino a coincidere; quando questo succede le lacune componenti si toccano, e quindi, per ulteriore innalzamento di temperatura, si distaccano finchè terminano nei punti critici rispettivi ω', ω'_1.

Le linee limiti della superficie di lacuna da principio sono tre: in seguito due di queste vanno a coincidere in ω', e la terza va in ω'_1. In questo stesso punto concorre una quarta linea limite che prende origine dal punto in cui sono venuti a coincidere i due vertici *r* e *q*.

Se invece una delle due lacune semplici presenta un punto critico superiore prima che sia avvenuta la scissione dell'altra, allora si presenta la superficie di lacuna simile a quella segnata nella fig. 3.

Non ci dilunghiamo a descrivere questa, perchè, dopo quanto si è detto, essa è senz'altro evidente; solo notiamo — giacchè ci servirà in seguito — che il piano limite nel punto che descrive la linea $\gamma\omega'_1$ deve, nel momento che la lacuna scompare, essere venuto a porsi tangente alla superficie binodale della unica lacuna rimasta.

FIG. 2.

Le tre parti in cui risulta divisa la linea di lacuna segnata nella fig. 1 non differiscono fra loro in nulla, ragione per cui, quando si presenta il caso della fig. 1, non è più possibile discernere quale delle tre parti appartenga ad una delle lacune semplici componenti e quali altre due appartengono all'altra lacuna componente. In sostanza tale distinzione non ha ragione di farsi, inquantochè esse parti si comportano nell'istesso modo; perciò non è a credere che, se una lacuna composta come quella che ora stiamo esaminando si scinde in due semplici, oppure se la lacuna composta ha avuto origine da altre due semplici, quando avviene la scissione in queste siano le due parti di una stessa lacuna semplice che vanno a riunirsi.

Quindi, se la lacuna composta presenta punti critici inferiori analoghi ai superiori che dànno origine alle fig. 2 e 3, si possono immaginare le superficie di lacuna possibili quando si pensi quella rappresentata nella fig. 2 completata al disotto con una simmetrica ad essa rispetto al piano delle concentrazioni, e si immagini che questa possa prendere successivamente le tre posizioni eseguendo una rotazione intorno a sè stessa in modo da portare successivamente a coincidere le tre diverse parti di cui si compono la linea binodale. Oltre a queste tre forme diverse essa potrebbe assu-

merne altre tre. di cui si può immaginare la genesi pensando la superficie rappresentata nella fig. 2 completata al di sotto con quella rappresentata nella fig. 3, e in modo che questa possa prendere al solito tre posizioni portando così a coincidere successivamente i tre diversi rami della linea binodale.

Fig. 3.

Finora abbiamo fatto l'ipotesi che nel primo incontro una delle linee di lacuna vada a toccare l'altra in modo da portare a coincidere un suo punto limite con un punto della seconda linea di lacuna; vediamo ora il caso in cui le due linee di lacuna vadano a toccarsi scambievolmente in punti che non siano i punti limiti.

Se ciò avviene. le linee di coniugazione che concorrono nel punto di contatto debbono porsi per diritto; infatti, se così non fosse, il punto di contatto e i due punti coniugati. appartenenti rispettivamente a ciascuna delle linee binodali, dovrebbero essere i vertici di un triangolo appartenente ad un piano il quale toccherebbe le superficie di lacuna lungo le due linee di coniugazione, e la superficie ζ_{x} in tre punti, ossia tale piano sarebbe un piano dei solidi. A questo modo si sarebbe già stabilita un'altra corrispondenza solido-solido alla quale apparterrebbero anche i due punti rispettivamente coniugati del punto di contatto. corrispondenza che abbiamo implicitamente escluso si fosse formata.

Il piano dunque tangente alle superficie di lacuna tocca la superficie ζ_{x} in quattro punti, due appartenenti alla tangente nel punto di contatto delle linee di lacuna e giacenti in essa, due appartenenti ai rami delle due linee binodali che non sono venuti a contatto.

Col variare della temperatura le due lacune possono compenetrarsi, e quando ciò avviene si comprende facilmente che deve stabilirsi una zona di corrispondenza solido-solido fra solidi corri-

spondenti a quelli che in origine facevano parte dei rami distinti delle lacune, i quali non sono venuti a contatto: la proiezione della lacuna totale perciò si presenterà come quella segnata nella fig. 4.

Si vede anche come, dovendo oltre questa zona esistere ancora le falde delle due lacune componenti, debbano venirsi a stabilire due triangoli dei solidi pqr e $p_1q_1r_1$. Ai piani ai quali appartengono questi due triangoli vengono a raccordarsi rispettivamente tre falde rigate della superficie totale di lacuna la quale ora è costituita di cinque falde rigate: una di tali falde va a raccordarsi da una parte e dall'altra con i due piani, distinti. di solido, mentre le altre quattro da una parte si raccordano con uno di tali piani. e dall'altra con un piano limite. Ne segue perciò che in questo caso i piani limiti sono quattro, e quindi quattro i punti limiti α, β, γ e δ.

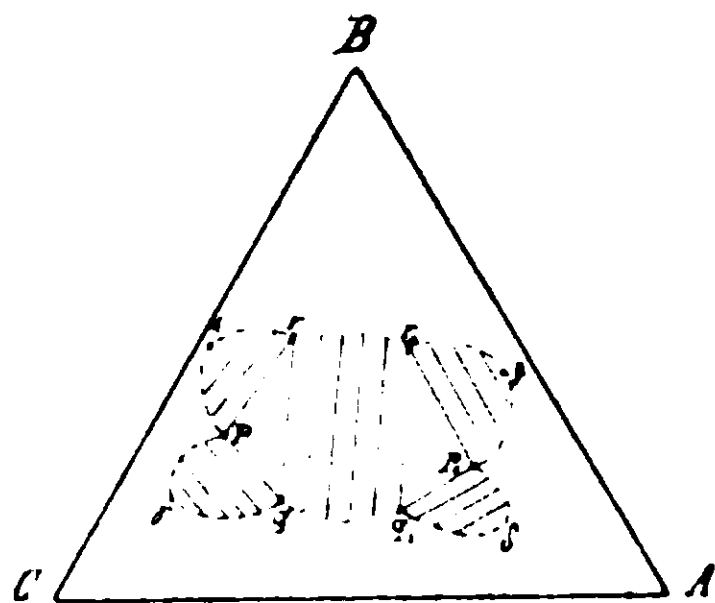



FIG. 4.

Reciprocamente, avendosi una linea binodale costituita come in fig. 4, se essa, per variazione di temperatura. si scinde in due semplici, deve avvenire che il lato rq di uno dei triangoli dei solidi deve andare a coincidere con l'analogo r_1q_1 dell'altro triangolo dei solidi, e contemporaneamente i punti p e p_1 devono andare a coincidere in uno stesso punto del segmento qr dopo di che deve avvenire il distacco delle due lacune.

La lacuaa rappresentata nella fig. 4 può anche pensarsi generata da due lacune simili a quella della fig. 1. immaginando che queste vadano a toccarsi reciprocamente in due dei loro punti limiti. e quindi si compenetrino : allora la falda $r'q'\,q'_1r'_1$ è la risultante delle due che sono andate a coincidere.

Dopo quanto abbiamo esposto riguardo alle superficie di lacuna a cui possono dar luogo le superficie biuodali costituite da tre falde rigate. possono facilmente immaginarsi quelle a cui può dar luogo la laouna composta di cui stiamo trattando. e quindi lasciamo allo studioso il tracciarle.

Da quel che abbiamo detto sulle lacune composte, si vede che di essenzialmente nuova esiste una lacuna sola, e 1 è quella che comprende un solo triangolo dei solidi, ragione per cui, se

studiamo i fenomeni di cristallizzazione quando questa lacuna si manifesta, con una semplice generalizzazione — e precisamente con le combinazioni dei vari casi che si presentano — possiamo dedurre quelli a cui può dar luogo la presenza della lacuna rappresentata nella fig. 4, e quelli che si manifestano quando si presentano lacune più complesse.

Prendiamo quindi a studiare il sistema ternario quando si presenti una lacuna di miscibilità comprendente un triangolo dei solidi. Anche in questo caso baseremo la divisione sui tipi che si presentano nei sistemi binari componenti, rimandando alle considerazioni che abbiamo esposte al principio della prima memoria per quel che riguarda la comparsa del massimo sulle curve di fusione [1]. Tratteremo ben s'intende solo quei casi di cui lo studio ci porta alla descrizione di nuovi rapporti.

Tipo 1-1-1.

Partiamo al solito da una temperatura tanto bassa che non siano possibili altro che miscugli solidi. Essendo a questa temperatura la superficie ζ_s completamente al disotto della ζ_l, si dovranno avere nel triangolo delle concentrazioni gli equilibri già indicati discutendo della fig. 1.

Per innalzamento di temperatura la superficie ζ_l si va avvicinando alla ζ_s finchè giunge a toccarla.

Il primo contatto delle due superficie abbiamo visto che deve avvenire nel punto *C*, essendo *C* il componente a punto di fusione più basso.

Come abbiamo fatto precedentemente, supponiamo che la lacuna di miscibilità, pur variando di forma e di posizione, esista allorchè avviene il primo contatto delle due superficie e si mantenga durante tutto l'intervallo di temperatura occorrente alla superficie ζ_l per passare completamente al di sotto della superficie ζ_s. Se la lacuna di miscibilita presenta dei punti critici inferiori o superiori compresi in tale intervallo, non sarà difficile la deduzione dei casi speciali che si manifestano, ragione per cui ci dispenseremo dal farne parola.

[1] Gazz. chim. ital., *41*, I, 427 (1911).

Dopo il primo contatto fra la superficie ζ_s e la ζ_l, questa, per ulteriore innalzamento della temperatura, passerà al di sotto di quella, ed allora sarà possibile descrivere la superficie di regola che con le sue generatrici determinerà le rette di coniugazione di corrispondenza solido-liquido, e nel triangolo delle tre fasi si presenterà una fascia eterogenea attorniante C. Seguitando ad innalzare la temperatura, giunge un momento in cui la superficie ζ_l va a toccare la superficie binodale (che abbiamo detto giacere costantemente al di sotto della superficie ζ_s), e tale primo contatto può avvenire o in uno dei tre piani limiti di questa, oppure in una delle tre faide rigate.

Nelle considerazioni che seguono supporremo sempre che i primi contatti fra la superficie ζ_l e la superficie binodale avvengano nei piani limite, lasciando allo studioso la trattazione dei casi in cui invece tali primi contatti avvengono nelle falde rigate, e ciò perchè la deduzione di essi riesce più che semplice quando si ricordi quel che abbiamo detto nella trattazione dei sistemi ternari con lacuna di miscibilità semplice. Solo ricordiamo che in tali casi si originano due triangoli di tre fasi i quali si volgono il vertice di liquido, e nel mentre uno per aumento della temperatura riduce il suo lato di solido ad un unico punto — il punto limite della falda della superficie binodale da cui ha avuto origine —, l'altro si muove verso il triangolo dei solidi, e quindi porta a coincidere il suo lato di solido col lato del triangolo dei solidi che si raccorda alla medesima falda della superficie binodale quando la superficie ζ_l va a toccare il piano dei solidi.

Ammettiamo dunque che il primo contatto avvenga sul piano limite passante per β' (fig. 1). Da questo momento in poi, per ulteriore aumento della temperatura, la superficie ζ_l passa al di sotto della superficie binodale, ed è possibile tirare un piano di comune tangenza, venendo così a generare un triangolo di tre fasi.

Questo triangolo andrà via via spostandosi, ed il suo lato di corrispondenza solido-solido andrà avvicinandosi al lato del triangolo dei solidi facente parte della stessa falda di superficie binodale. Quando coll'aumentare della temperatura la superficie ζ_l sarà andata a toccare il piano dei solidi, allora il triangolo di tre fasi avrà portato il suo lato di solido a coincidere col lato del triangolo dei solidi, e si presenterà la fig. 5.

Fermiamoci ad esaminare gli equilibri che qui si presentano.

Nel campo *Csbt* ogni miscuglio esiste allo stato liquido, perchè la posizione più bassa è occupata dalla superficie ζ_1; nei campi *supb*, *bqvt*, che sono i campi sottostanti alle falde della superficie di regola, ogni miscuglio si scinde in un solido e in un liquido; nei campi *pxr* e *rγq* ogni miscuglio si scinde in due fasi solide, essendo questi i campi sottostanti alle zone delle falde della superficie binodale comprese entro la linea di lacuna; nel campo *BupxrγqvA* ogni miscuglio esiste allo stato solido ed è composto di una unica fase; nel campo *bpq* ogni miscuglio è composto della fase liquida *b* e delle due solide *p* e *q*; infine nel triangolo *pqr* ogni miscuglio può consistere delle tre fasi solide *p*, *q*. *r*, oppure a queste si può aggiungere la fase liquida *b*.

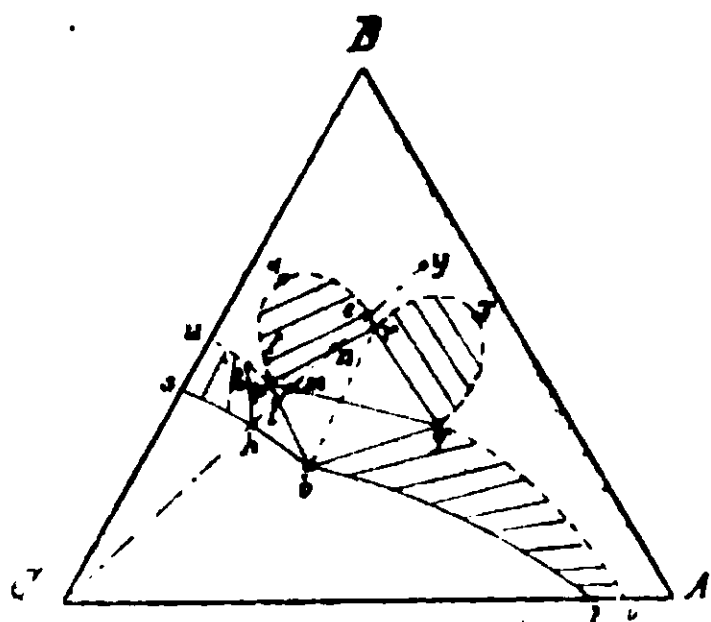



FIG. 5.

Come ciò possa avvenire si comprende facilmente pensando che per aumento di temperatura, la superficie ζ_1 passa al di sotto del piano dei solidi, e quindi è possibile da questa temperatura in poi tirare due piani di doppio contatto fra la superficie ζ_1 e la superficie binodale. Tali piani, mentre toccheranno la superficie ζ_1 in un punto, saranno rispettivamente tangenti alla superficie binodale lungo le due falde *p'x'r'* e *q'γ'r'*, e quindi, alla temperatura immediatamente superiore a quella per cui vale la fig. 5, il quadrilatero *bprq* si deve scindere nei due triangoli *pbr* e *qbr*. Per questa ragione ogni miscuglio compreso nel triangolo *pqr*, che alla temperatura immediatamente inferiore a quella per cui vale la fig. 5 era composto delle tre fasi solide *p*,*q*.*r*, alla temperatura immediatamente superiore a quella per cui vale la fig. 5 deve essere composto di due fasi solide *p*,*r*, oppure *q*.*r*, e di una liquida *b*.

Perciò alla temperatura per cui vale la fig. 5, con somministrazione di calore, le tre fasi solide danno origine alla fase liquida *b*, e quando una delle fasi scompare, il sistema da invariante passa a monovariante, e col crescere della temperatura variano le composizioni delle tre fasi in equilibrio.

Nella fig. 6 è disegnato in grande il quadrilatero *bprq*: consideriamo, per esempio, un miscuglio *l*. Esso, nell'istante in cui si è generata la fig. 5, è solido e consta delle tre fasi *p*, *r*, *q*, e precisamente, se diciamo 1 la quantità in peso di *l*, consta della quantità $\frac{lm}{pm}$ di *p*, della quantità $\frac{pl}{pm}\,\frac{rm}{rq}$ di *q*, e della quantità $\frac{pl}{pm}\,\frac{mq}{rq}$ di *r*. Somministrando calore, essendo possibile la coesistenza delle quattro fasi indicate, la temperatura non varierà e comincierà la fusione del solido; però, siccome il punto *l* è compreso nel triangolo *req*, dovendosi avere, come abbiamo visto, equilibrio fra il liquido *b* ed i solidi *p* ed *r*, oppure *r* e *q* a temperatura immediatamente superiore a quella per cui vale la fig. 6, si comprende che nella fusione la fase che verrà a scomparire per prima sarà precisamente *p*.

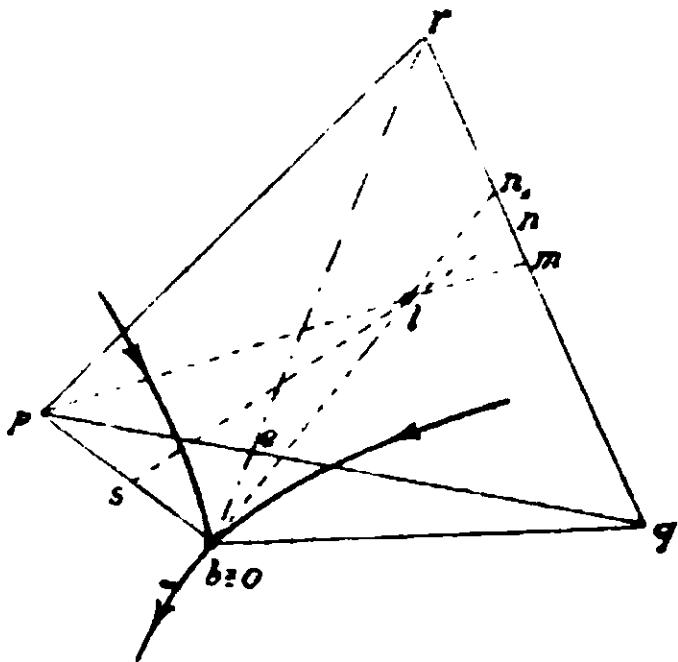



Fig. 6.

La somministrazione di calore avrà per effetto di far ruotare la retta *plm* intorno al punto *l* in modo da venire a portare, con movimento continuo, il suo punto di intersezione col segmento *pb* da *p* verso *b*. Le quantità delle diverse fasi esistenti in un dato istante si possono facilmente stabilire a mezzo dei soliti rapporti di segmenti. Supponiamo per esempio che la retta *pm* sia venuta ad occupare la posizione *sn*, allora le quantità sono: $\frac{ln}{sn}\,\frac{ps}{pb}$ di *b* $\frac{ln}{sn}\,\frac{sb}{pb}$ di *p*, $\frac{sl}{sn}\,\frac{rn}{rq}$ di *q*, e $\frac{sl}{sn}\,\frac{nq}{rq}$ di *r*.

Quando la retta in questione è venuta a prendere la posizione bn_1, allora la quantità di *p* è ridotta a zero, la qual cosa, oltre che da un semplice esame della figura, si scorge anche dalle relazioni sopra scritte, e precisamente dalla seconda che determina la quantità di *p*: infatti, essendo in questa il numeratore *sb* eguale a zero, è zero il prodotto.

Sostituendo nelle dette relazioni i nuovi segmenti relativi si ottengono le quantità delle altre fasi.

Se il punto l preso in considerazione si trova compreso nel triangolo per, allora la fase che scompare per prima è q. Come caso limite, se l si trova sul segmento er, le fasi p e q scompaiono contemporaneamente, ed il sistema al quale può dare origine un miscuglio di questa composizione da invariante diventa successivamente bivariante.

Come abbiamo fatto trattando della lacuna semplice, fermiamoci ad esaminare i fenomeni che avvengono quando, mantenendo costante la temperatura, aggiungiamo ad un miscuglio uno dei componenti.

Riprendiamo a considerare la fig. 5. Se ad un miscuglio y si aggiungono quantità sempre crescenti di C, la composizione totale del miscuglio risultante percorre la retta yC. Da principio il miscuglio totale consta di una sola fase solida; pervenuta la composizione in e, con ulteriore aggiunta di C, esso si scinde in due fasi solide, l'una che percorre il ramo er della linea binodale, l'altra, ad essa coniugata, che percorre il ramo fp, essendo f il coniugato di e. In n, seguitando ad aggiungere C, compare la nuova fase q mentre va via via diminuendo la r, finchè, giunta la composizione in m, tutto r è scomparso e si trovano di nuovo in equilibrio due uniche fasi solide le quali ora sono p e q. Continuando ad aggiungere C, alle due fasi p e q si aggiunge la terza fase b, che però è liquida: la quantità di b va successivamente aumentando mentre scompaiono quantità sempre crescenti di q, finchè, giunta la composizione totale del miscuglio in i, il miscuglio stesso consta dell'unico solido p e del liquido b. Variando la composizione da i ad h variano le composizioni del solido e del liquido in equilibrio rispettivamente da p a g, e da b ad h, mentre che la quantità del primo diminuisce fino a ridursi a zero quando la composizione totale del miscuglio in questione è giunta in h. Con ulteriore aggiunta di C infine, il miscuglio varia la sua composizione da h a C conservandosi però sempre formato di una sola fase liquida.

Se invece di aggiungere al miscuglio y il componente C si aggiungesse ad esso un altro miscuglio qualsiasi, potrebbero aversi rapporti differenti da quelli ora notati; ma dopo quanto si è detto ne risulta semplice la deduzione, e perciò noi non la facciamo.

Abbiamo visto che, aumentando la temperatura oltre il punto per il quale vale la fig. 5, la superficie ζ_1 passa al di sotto del piano dei solidi, ed allora invece di un solo triangolo di tre fasi se ne hanno due, i quali prendono origine dalle rimanenti due falde della superficie binodale; si dovrà perciò presentare la fig. 7. In questa si possono distinguere i campi seguenti: il campo $Bup\alpha rr_1\gamma p_1 vA$ dei solidi omogenei; i campi $p\alpha r$. $r_1\gamma p_1$ di due fasi solide; i campi prb, $p_1r_1b_1$ di tre fasi, due solidi ed un liquido; i campi $sbpu$, brr_1b_1, b_1p_1vt dei miscugli eterogenei, un liquido ed un solido; ed infine il campo $Csbb_1t$ dei liquidi.

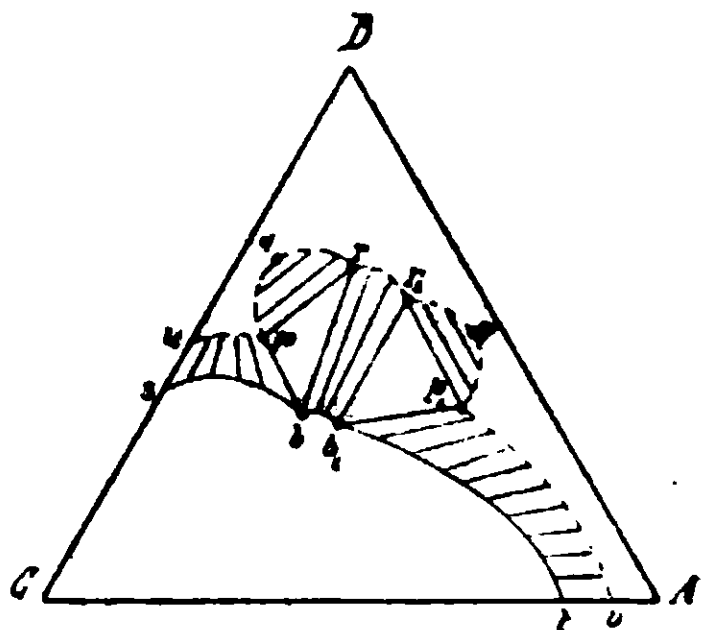



FIG. 7.

Per aumento progressivo della temperatura i due triangoli di tre fasi si vanno spostando, in modo che i punti coniugati di solido si vanno via via rispettivamente avvicinando ai punti limiti α e γ, e, prima gli uni e poi gli altri, li raggiungono; da allora i triangoli di tre fasi scompaiono e le isoterme non differiscono da quelle descritte da Schreinemakers.

Può darsi il caso che prima che i due vertici di solido di uno o di tutti e due i triangoli di tre fasi coincidano nei rispettivi punti limite della linea binodale. la superficie ζ_1 vada a toccare la superficie binodale nei piani limiti a questi punti corrispondenti; allora, con aumento di temperatura, si vengono a generare altri triangoli di tre fasi i quali si volgono coi primi il lato di solido. I rapporti che così si verrebbero a determinare li lasciamo però dedurre allo studioso, non presentando essi difficoltà dopo quanto abbiamo detto finora.

Fenomeni di solidificazione. — Possono qui aversi tre casi:

a) dalla massa fusa si separa un cristallo omogeneo,

b) dalla massa fusa si separano due cristalli ben distinti;

c) dalla massa fusa si separano tre cristalli ben distinti.

E' bene dire esplicitamente che con separazione di solidi dalla massa fusa non intendiamo l'effettivo depositarsi dei solidi, perchè, come abbiamo già visto precedentemente, può darsi il caso che, quando debbano separarsi dei solidi, la quantità di alcuni di questi

risulti negativa, la qual cosa significa che tali solidi non si depositano ma scompaiono.

Mentre il fenomeno della effettiva solidificazione si presenta ben distinto nell'uno e nell'altro caso, per le considerazioni teoriche che stiamo facendo essi differiscono solo nel segno che affetta la quantità del solido separantesi, segno che, come già abbiamo notato, ci può venire dato dal senso in cui vengono presi i segmenti che con i loro rapporti determinano le quantità delle fasi fra loro reagenti.

Un solo solido si separa quando il miscuglio preso in esame dà origine ad un liquido che non perviene mai sul vertice di liquido di alcun triangolo di tre fasi, e di ciò ha trattato ampiamente Schreinemakers.

Due solidi si separano quando il liquido che si origina dal miscuglio perviene in qualche modo sul vertice di liquido del triangolo stesso, e di questo abbiamo parlato nelle memorie precedenti.

Tre solidi si separano quando il potenziale del liquido originatosi dal miscuglio giunge sul piano dei solidi. Si capisce facilmente che questo può aversi solo quando si presenta un triangolo dei solidi, ed è perciò che, incontrando qui per la prima volta un tale fenomeno, questo caso sarà ora trattato più specialmente.

Sappiamo che se dal liquido si separano tre fasi solide il sistema deve essere invariante, e si deve mantenere tale fino a che almeno una delle fasi è scomparsa.

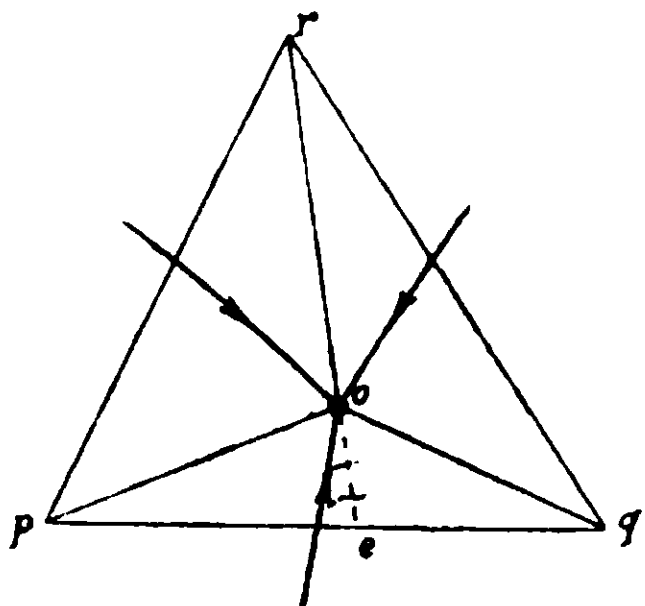



FIG. 8

Sia il triangolo dei solidi il triangolo pqr della fig. 8, e sia o la composizione del liquido che viene ad avere il valore del potenziale termodinamico compreso nel piano dei solidi. Tale liquido dunque separerà i tre solidi p, q, r, mentre il sistema permarrà in equilibrio invariante. Se diciamo 1 la quantità di liquido presente, le quantità dei solidi che si separano sono $\frac{oe}{re}$ di r, $\frac{ro}{re}\,\frac{pe}{pq}$ di q, e $\frac{ro}{re}\,\frac{eq}{pq}$ di p.

Nel porre tali rapporti non facciamo nessuna ipotesi circa la

posizione reciproca del punto o e del triangolo pqr, ragione per cui essi valgono in generale, salvo naturalmente assegnare ai rapporti stessi i segni risultanti dai sensi in cui sono presi i segmenti che compaiono in detti rapporti. Ora nel caso speciale della fig. 8, essendo tutti e tre i rapporti positivi, la reazione deve decorrere in questo senso:

liquido o = cristallo r + cristallo q + cristallo p.

Solidificazione di prima specie. — Abbiamo visto nelle memorie precedenti come nella solidificazione di prima specie, la quale avviene con velocità di trasformazione infinitamente piccola, un liquido può pervenire sul vertice di liquido di un triangolo di tre fasi, ed abbiamo discusso in questo caso l'ulteriore processo di solidificazione, quando con l'abbassarsi della temperatura il triangolo in parola si sposta nel triangolo delle concentrazioni.

Abbiamo notato nel caso in questione come, partendo da una temperatura tanto bassa alla quale siano possibili solo miscugli solidi, facendo le ipotesi che abbiamo fatte, e aumentando a mano a mano la temperatura, viene ad un certo punto a generarsi un triangolo di tre fasi che, ad una data temoeratura, porta a coincidere il suo lato di solido con un lato del triangolo dei solidi, con che si genera un quadrilatero. Tale quadrilatero a sua volta, per aumento di temperatura, dà origine a due triangoli di tre fasi scindendosi in essi lungo la diagonale non appartenente al lato di solido del triangolo di tre fasi che col triangolo dei solidi lo ha originato.

I due triangoli di tre fasi generatisi, per ulteriore aumento di temperatura, si spostano e giungono ad un punto in cui i vertici di solido coincidono nei rispettivi punti limite della linea binodale, e quindi, quando entrambi tali triangoli sono scomparsi, le isoterme si presentano simili a quelle descritte da Schreinemakers.

Reciprocamente, partendo da una temperatura tanto alta che non siano possibili che miscugli liquidi, dapprima si presentano le isoterme descritte da Schreinemakers, e poi, prima l'uno e dopo l'altro, si presentano due triangoli di tre fasi i quali, con l'ulteriore abbassarsi della temperatura, portano a coincidere due loro lati di corrispondenza solido-liquido in modo da venire a formare un quadrilatero. Tale quadrilatero, con ulteriore abbassamento di temperatura, si scinde in un triangolo dei solidi e un triangolo di

tre fasi, generando tali triangoli a mezzo della diagonale di corrispondenza solido-solido. Il triangolo di tre fasi così originatosi, per abbassamento di temperatura, si va a mano a mano spostando nel triangolo delle concentrazioni sino a che i suoi vertici di solido non siano andati a coincidere con il relativo punto limite della linea binodale.

Come sappiamo, i vertici di liquido descrivono linee di equilibrio monovariante, cioè linee sulle quali un liquido pervenutovi separa due solidi. Nel caso di cui trattiamo la linea di equilibrio univariante sarà costituita di tre rami concorrenti in un punto, il punto di equilibrio invariante, ove un liquido ivi pervenuto separa tre solidi. Due di questi rami della linea di equilibrio univariante, secondo le ipotesi fatte, scenderanno con continuità fino al punto invariante; il terzo da questo punto scenderà con continuità fino al termine di esso.

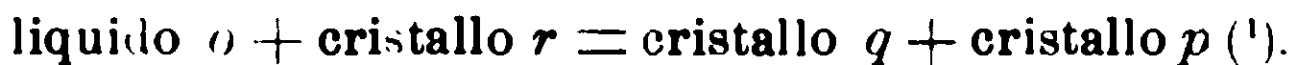
La composizione del miscuglio separante tre solidi, date le ipotesi premesse, deve trovarsi fuori del triangolo dei solidi. Difatti noi abbiamo supposto che la superficie ζ_l con aumento di temperatura vada prima a toccare la ζ_s nel punto C, indi la superficie binodale in un suo piano limite, e poi, passando al disotto della falda a cui tale piano si raccorda, vada a toccare il piano dei solidi. È quindi evidente che il punto di contatto della superficie ζ_l con la superficie dei solidi è esterno al triangolo stesso. Questo punto di contatto si dovrà anche trovare entro il campo limitato dai prolungamenti dei lati del triangolo dei solidi che non vengono toccati dal triangolo di tre fasi che per primo si è originato, e questo perchè implicitamente abbiamo supposto che la superficie ζ_l non vada mai a toccare in nessun punto le rimanenti due falde della superficie binodale.

Supponiamo dunque che un liquido solidificando nella prima specie sia pervenuto nel punto *b* della fig. 5 a cui corrisponde il punto $b \equiv o$ della fig. 6. Come abbiamo visto in precedenza, esso può essere giunto in *o* con deposito di due cristalli ben distinti. Le quantità dei due solidi con esso liquido in equilibrio sono infinitesime, essendo la velocità di trasformazione infinitamente piccola; però la presenza di due fasi solide implica che la tangente in *o* alla curva monovariante descritta dal liquido sia compresa nel lato di solido del triangolo di tre fasi del

quale fa parte il liquido stesso. Esso liquido può essere giunto in o anche con sola separazione primaria, ed allora, data la posizione speciale del punto o, si comprende che le tangenti ai due rami di curva monovariante concorrenti in questo possono rispettivamente trovarsi a lato di p e di q, ma mai a lato di r. Perciò se un liquido giunge in o con sola separazione primaria, allora l'unico solido in equilibrio con esso deve essere r, e di r ve ne devo essere una quantità infinitesima, sempre perchè la solidificazione è di prima specie.

Giunto il liquido in o (fig. 6) abbiamo detto che deve aversi separazione di tre solidi; le quantità separantisi di questi ci sono date dalle relazioni prima indicate in maniera che dalla quantità 1 di o vengono a separarsi le quantità $\frac{oe}{re}$ di r, $\frac{ro}{re}\frac{pe}{pq}$ di q, e $\frac{ro}{re}\frac{eq}{pq}$ di p. Il segmento oe, che compare nel rapporto che dà la quantità separantesi di r, risulta in questo caso preso in senso inverso a quello in cui risulta preso il segmento re, ragione per cui il rapporto $\frac{oe}{re}$ è negativo, e quindi non si deposita effettivamente r, ma questo reagisce con $b \equiv o$ per dare origine ai due solidi p e q. Difatti sommando le quantità di p e di q che si formano si ha $\frac{ro}{re}\frac{pe}{pq}+\frac{ro}{re}\frac{eq}{pq}=\frac{ro\,(pe+eq)}{re \cdot pq}$; ma $pe+eq$ è tutto il segmento pq, ragione per cui la quantità totale di p e di q che si forma è $\frac{ro}{re}$, quantità maggiore di 1, ossia maggiore della quantità del liquido o che abbiamo ammesso che scompaia per separare i tre solidi.

Con semplici trasformazioni algebriche del rapporto che dà la quantità totale dei due solidi in parola si vedrebbe che tale quatità eccede l'unità precisamente della quantità $\frac{eo}{ro}$, che è la quantità di r che scompare. La reazione quindi in questo caso decorre a questo modo:

liquido o + cristallo r = cristallo q + cristallo p [1].

Noi peró abbiamo notato come la quantità di r presente in ogni caso sia infinitesima, ciò che vuol dire che, salvo i rapporti

[1] Vedi Roozeboom, Zeit. für Phys. Ch., *12*, 382 (1893).

posti, le quantità di p e di q, che si formano a spese del liquido e di r, sono anche esse infinitesime, e che la fermata di separazione ternaria o di equilibrio invariante è in ogni caso infinitesima.

Se però il liquido è giunto in o con separazione di due solidi, può darsi che la quantità di r, e quindi la durata della separazione ternaria, si riduca a zero: ciò precisamente avviene quando la tangente al cammino percorso dal liquido per giungere in o coincide con uno dei lati op od oq, ed in tal caso il liquido non presenta separazione ternaria.

Il liquido adunque, dopo una fermata infinitesima con separazione ternaria, quando questa si presenta, prosegue nella solidificazione con separazione binaria, seguendo la curva che si abbassa da o. In seguito cessa anche questa; viene a depositarsi un solo solido e il liquido segue i possibili cammini che abbiamo visti nelle memorie precedenti, a seconda della posizione della tangente alla curva monovariante, su cui essi giungono, rispetto al lato di solido del triangolo di tre fasi di cui il liquido occupa un vertice.

Facendo l'ipotesi che la tangente alla linea percorsa dal liquido durante la separazione binaria sia sempre compresa nel lato di solido del triangolo di tre fasi di cui il liquido in parola occupa un vertice, e tracciando nel triangolo delle concentrazioni i cammini di solidificazione di tutti i miscugli — sempre indicando con freccie il senso in cui la temperatura si abbassa — questi cammini si dividono in tre gruppi (fig. 9): il primo che partendo da B va direttamente a C, il secondo nel quale i cammini di solidificazione partendo da B si portano sulla linea di equilibrio univariante, il terzo che di nuovo parte da B e va a C. Nel secondo gruppo possiamo distinguere tre linee singolari partenti da B: due sono quelle che vanno a raccordarsi con i due rami discendenti ad o (punto invariante),

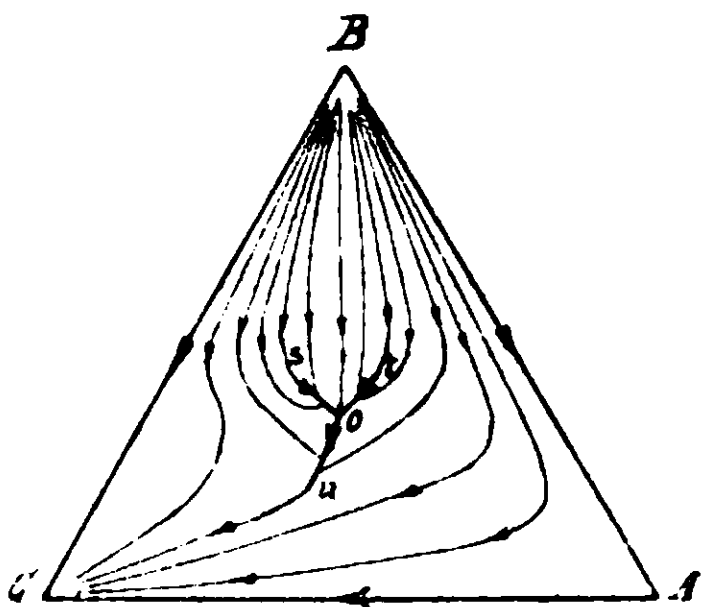



Fig. 9.

ed i miscugli che si trovano su Bs e Bt separano nella solidificazione secondaria tutta la serie rispettiva dei cristalli misti appartenenti ai relativi rami della lacuna di miscibilità; la terza è quella — ed è unica — che da B va direttamente ad o. I

miscugli esistenti su di questa passano direttamente dalla separazione di un unico solido alla separazione ternaria. Tutti i liquidi che pervengono in o presentano in questo punto la fermata infinitesima di trasformazione ternaria, proseguono poi con separazione binaria lungo ou e giunti in u seguono la linea uC fino a C con separazione di un solo solido.

Si potrebbe ora trattare dei casi in cui le tangenti ai cammini di separazione binaria non siano costantemente comprese nei rispettivi lati di solido di cui è vertice di liquido il miscuglio in esame; ma di questi lasciamo allo studioso la deduzione.

Solidificazione di seconda specie — Nella solidificazione di seconda specie che, come sappiamo, si compie con velocità di trasformazione infinitamente grande, i fenomeni di cristallizzazzione di un miscuglio dipendono solo dalla posizione specifica di questo. Si comprende perciò facilmente che, se un miscuglio non è contenuto nel quadrilatero $prqb$ della fig. 5 identico al quadrilatero $prqo$ della fig. 10, esso non può presentare il fenomeno della separazione ternaria. Un miscuglio dunque il quale è compreso nell'interno dei due triangoli pro e orq; che sono venuti per abbassamento di temperatura a costituire il quadrilatero $prqo$, presenterà prima la separazione di un solo solido, dando origine ad un liquido di cui abbiamo descritto precedentemente il cammino; poi il liquido separerà due solidi seguendo uno dei rami discendenti

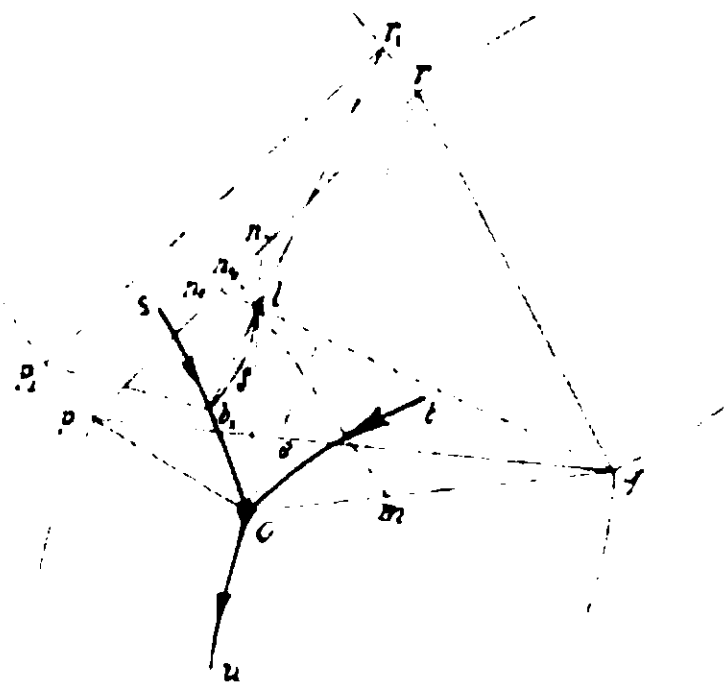



FIG. 10.

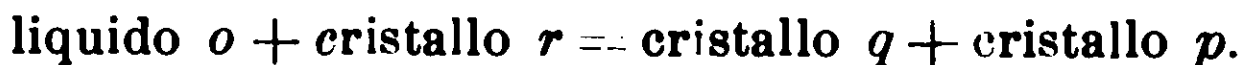
ad o della linea di equilibrio univariante; giunto infine il vertice di liquido del triangolo di tre fasi ad occupare la posizione o, il liquido dovrà separare tre cristalli ben distinti.

Prendiamo per esempio a considerare un liquido l.

Prima che si inizi la separazione ternaria si trovano in equilibrio il liquido o e due fasi solide. Quali delle tre fasi p, r e q, e quali quantità di queste siano in equilibrio col liquido o ce lo indica la retta congiungente il punto o col punto l considerato; difatti essa, a mezzo della sua intersezione con i lati pr o qr individua la com-

posizione totale del solido in equilibrio con o, e questa nel nostro caso sarà n. Siccome n si trova sul lato pr, in questo caso i solidi in equilibrio con o all'inizio della cristallizzazione ternaria sono p ed r, e le quantità delle fasi coesistenti — detta 1 la quantità iniziale di l — sono $\frac{nl}{no}$ di o, $\frac{lo}{no}\frac{pn}{pr}$ i r, ed $\frac{lo}{no}\frac{nr}{pr}$ di p. Si vede facilmente che, finchè il punto l è compreso nel triangolo pro, i solidi in equilibrio con o prima della separazione ternaria sono p ed r: se invece il punto l è compreso nel triangolo orq i solidi in equilibrio con o sono r e q. Come caso limite, se l trovasi sul segmento or, si trova in equilibrio con o il solo solido r, e questi miscugli perciò passano direttamente dalla separazione di un unico solido r alla separazione dei tre solidi p r, q. I miscugli poi che si trovano sui lati pr e qr solidificano completamente alla temperatura per cui vale la fig. 10 rispettivamente nei due solidi p, r, e q, r: mentre i miscugli che si trovano sui lati po e qo non presentano la separazione ternaria inquantochè penetrano nei triangolo di tre fasi generantesi, pqo, solo quando questo — per abbassamento di temperatura — viene a staccarsi dal triangolo prq, e perciò essi separano le due fasi uniche p e q.

Nel caso speciale del miscuglio l compreso nel triangolo pro (fig. 10), quando incomincia a separarsi la terza fase solida questa dovrà essere costituita dal cristallo q. Anche qui per la determinazione delle quantità dei solidi separantisi valgono le relazioni indicate parlando della solidificazione di prima specie, ragione per cui deve aversi anche qui diminuzione in peso di r, e la reazione che si compie è al solito:

liquido o + cristallo r = cristallo q + cristallo p.

Per conoscere la quantità delle singole fasi in equilibrio in ogni istante basta determinare i rapporti fra le quantità di duo di queste — per esempio di o e di q —, individuare sul segmento oq un punto che lo divida in due parti cho stiauo fra loro in rapporto inverso alle quantità delle fasi che occupano gli estremi del segmento oq — tale punto, per esempio, sia m —, e tirare la retta ml; lo quantità preseuti delle quattro fasi in quell'istante sono date in funzione dei segmenti originatisi quando si dica 1 la quantità presa di l, e perciò $\frac{n_1 l}{n_1 m}\frac{om}{oq}$ sarà la quantità di q, $\frac{n_1 l}{n_1 m}\frac{mq}{oq}$

quella di o, $\frac{lm}{n_1m} \cdot \frac{pn_1}{pr}$ quella di r, ed infine $\frac{lm}{n_1m} \cdot \frac{n_1r}{pr}$ quella di p. Si capisce facilmente che, col procedere della cristallizzazione, il punto m si muove da o a q; e conseguentemente la retta ml ruota intorno ad l. Essa, con la sua intersezione col segmento pr, determina il punto n che dà la composizione totale dei due solidi p ed r in equilibrio col liquido o e col solido q. Tale composizione nel nostro caso varia da n a n_2.

Quando il punto m è giunto in q risulta evidente che la quantità di o presente si è ridotta a zero; difatti nei prodotti dei rapporti che la determinano il numeratore mq del secondo di essi diventa zero, e quindi diventa zero il prodotto. La cristallizzazione allora ha termine essendo il miscuglio completamente solidificato. In questo caso il solido risultante è costituito dalle tre fasi p, q, r.

Il cammino di solidificazione del miscuglio sarà adunque $l\delta b_1o$, avendo ammesso che il triangolo delle tre fasi vada ad occupare la posizione $p_1b_1r_1$ quando il lato b_1r_1 va a toccare l. Lungo $l\delta b_1$ si ha separazione di un solo solido, lungo b_1o il liquido separa due solidi, in o ne separa tre, e l'ultimo liquido a cui può dare origine il miscuglio l è precisamente o. Per i miscugli compresi nel triangolo pre, siccome la nuova fase solida che si aggiunge a quelle originatesi nella separazione binaria è q, la retta lo ruoterà portando la sua intersezione col segmento oq da o a q; per i miscugli invece compresi nel triangolo erq, essendo p la nuova fase che si aggiunge, la retta ol ruoterà portando la sua intersezione col segmento op da o a p. Giunta tale intersezione rispettivamente in q ed in p la cristallizzazione è terminata perchè tutto il liquido o è scomparso. Per i miscugli che si trovano sul segmento re, la retta lo può immaginarsi che ruoti sia da una parte che dall'altra, perchè, non presentando essi separazione binaria, sia il solido q che il solido p sono fasi nuove in equilibrio.

Vediamo ora come procede la solidificazione di un miscuglio compreso nel triangolo pqo. Sia l (fig. 11) il miscuglio preso in esame; quando si inizia la separazione ternaria, dopo la cristallizzazione di una o di due fasi solide, la quantità presenti di p, r ed o vengono date dai soliti rapporti. Col separarsi dell'altra fase q, la retta lo porta la sua interserzione con la oq da o verso q, ma, prima che il punto m abbia raggiunto q, il punto n di intersezione

della retta ol con il segmento $p\,r$. è venuto a cadere in p: ciò sta a significare che la composizione totale dei due miscugli p ed r risulta essere p, ossia che il cristallo r è scomparso completamente. Da questo momento in poi l'equilibrio torna di nuovo ad essere univariante, e la cristallizzazione procede come se il triangolo di tre fasi di cui è andato a far parte il punto l fosse il triangolo $p\,q\,o$. Perciò il cammino percorso dal liquido che prende origine dal miscuglio l è $l\,s\,b_1\,o\,b_2$; in o si compie la separazione ternaria e quindi torna ad aversi la separazione binaria da o fino a b_2.

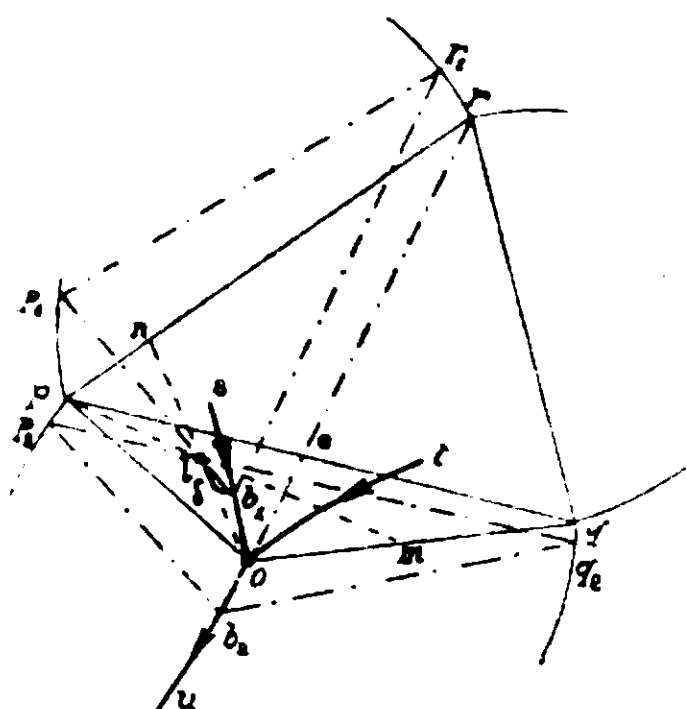



FIG. 11.

Analogamente, per un miscuglio compreso nel triangolo $q\,e\,o$ anzichè nel triangolo $p\,e\,o$, la retta $o\,l$ si muoverà da o verso p; ma prima che l'interserzione col lato $p\ o$ abbia raggiunto p, quella col lato $r\,q$ avrà raggiunto q, e conseguentemente l'intera quautità di r depositatasi in precedenza sarà scomparsa e l'equilibrio ritornerà univariante da invariante che era per poi tornare ad essere bivariante, come abbiamo visto precedentemente.

Per i miscugli che si trovano sul segmento $o\,e$ la retta $o\,l$ può immaginarsi al solito ruotante sia in un senso che in senso inverso.

Un miscuglio compreso nel triangolo pqo, durante la cristallizzazione, può adunque essere dapprima in equilibrio bivariante e successivamente in equilibrio monovariante ed invariante per ritornare poi ad essere in equilibrio univariante prima e bivariante dopo; a cristallizzazione compiuta allora esso consterà di un cristallo misto omogeneo.

Come caso limite, nei miscugli i quali si trovano sul lato $p\,q$, la cristallizzazione termina con separazione ternaria: infatti la retta $o\,l$, sia che si muova da o verso q, sia che si muova da o verso p raggiunge contemporaneamente, con la sua interserzione con i lati rispettivi $o\,q$ e $p\,r$, ed $o\,p$ e $q\,r$, i punti p e q, il che significa che contemporaneamente ad o scompare anche r, ed il miscuglio soli-

difica perciò completamente; a solidificazione compiuta esso consta di due sole fasi solide.

In pratica dunque si verifica il fatto che. giunto il liquido in o, esso reagisce, secondo quanto è indicato, con una delle fasi solide separatesi in precedenza per dar luogo a deposito di una nuova fase ed a continuo deposito dell'altra fase prima esistente; la reazione prosegue finchè o tutto il liquido è scomparso, la qual cosa avviene per i miscugli compresi nel triangolo $p\,r\,q$, e la solidificazione termina nel punto o, oppure finchè tutta la fase solida reagente è scomparsa, ed allora la solidificazione prosegue con separazione di due soli solidi dopo la fermata nel punto invariante, e termina nel modo detto innanzi.

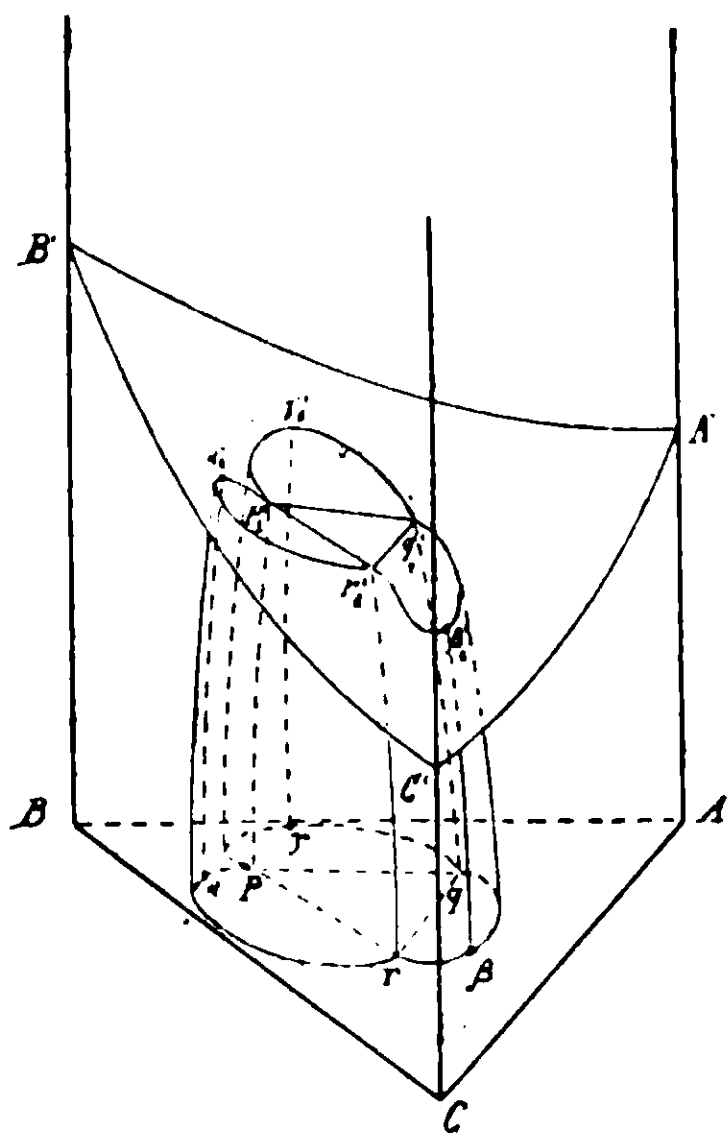
In alcuni casi può succedere che la solidificazione termini perchè tanto il liquido quanto il solido reagenti scompaiono contemporaneamente, e questo avviene. come si è detto, per i miscugli che si trovano sul lato $p\,q$ (fig. 11).

Studiati così i fenomeni di solidificazione, prendiamo a considerare le forme che vengono ad assumere, nel caso ora trattato, le superficie di fusione, di solidificazione o di lacuna costituenti il solido di cristallizzazione. Non ci tratteniamo a dire come tali superficie debbano tracciarsi perchè di ciò abbiamo ampiamente trattato; ma vediamo le sole singolarità degne di nota che qui si presentano.

La superficie di solidificazione scende con continuità da B ad A ed a C, e si presenta simile a quella della fig. 12. Sopra di essa si può distinguere la linea di lacuna — che è l'intersezione con la superficie di lacuna — la quale è divisa in tre parti di cui ognuna consta di due rami sui quali insistono i punti reciprocamente coniugati. Ad ogni coppia di tali punti corrisponde sulla superficie di fusione un unico punto che determina il liquido in equilibrio con i solidi determinati dai detti punti coniugati; questi tre punti in questione debbono trovarsi sul medesimo piano orizzontale, ragione per cui la falda rigata della superficie di solidificazione e la linea di equilibrio monovariante della superficie di fusione si dividono rispettivamente in tre falde ed in tre rami. Le tre falde rigate ora dette si raccordano con un piano che qui è orizzontale e formano un triangolo che è eguale alla proiezione del triangolo dei solidi — quando la surerficie ζ_1 va a toccare il piano dei so-

lidi — e che trovasi ad un'altezza sul piano delle concentrazioni che rappresenta la temperatura di equilibrio invariante; i vertici di tale triangolo determinano i solidi separantisi neil'intervallo di equilibrio invariante.

Sullo stesso piano orizzontale ove trovasi tale triangolo, ed esternamente al lato opposto all'angolo che determina la composizione del miscuglio che nell'intervallo di equilibrio invariante viene a scomparire, trovasi un punto appartenente alla superficie di fusione che è il punto di equilibrio invariante, la proiezione del quale è il punto *b* della fig. 5. In questo punto concorrono i tre rami della curva di equilibrio univariante.

Delle tre falde rigate della superficie di solido due discendono dai rispettivi punti limite fino al triangolo dei solidi, la terza discende da questo al rispettivo punto limite.

Due rami della linea di equilibrio univariante appartenente alla superficie di liquido discendono con continuità dall'origine al punto di equilibrio invariante, il terzo discende da questo punto fino al suo termine.

La superficie di liquido. che discende con continuità da *B* ad *A* ed a *C*, ha in comune con la superficie di solido solo i punti *B'*, *A'*, *C'*. e presenta tre ripiegature concorrenti in un punto, il punto invariante, le quali individuano le curve di equilibrio monovariante.

Fig. 12.

La superficie di lacuna incontra la superficie di solido lungo la linea di lacuna, e può essere completata al di sotto in uno dei modi dianzi detti. qualora la lacuna presenti punti critici inferiori.

* * *

Sempre ammettendo che i primi contatti con le falde della su-

perficie di lacuna avvengano nei piani limiti di queste, può presentarsi un altro caso diverso da quello ora trattato.

Partiamo sempre da una temperatura tanto bassa che non siano possibili altro che miscugli solidi. Finora abbiamo supposto che per innalzamento di temperatura, dopo un primo contatto della superficie ζ_1 con la superficie di lacuna, non ne possano avvenire altri. Supponiamo ora invece che, dopo il primo contatto in uno dei piani limite, ne avvenga un secondo in un altro di tali piani. Se, per esempio, il primo contatto avviene, come abbiamo supposto prima, nel piano limite passante per β, supponiamo che il secondo contatto avvenga nel piano limite passante per α.

Per aumento di temperatura allora sarà possibile individuare due triangoli di tre fasi, e le isoterme si presenteranno come in fig. 13.

I triangoli abc, $a_1b_1c_1$ sono i due triangoli di tre fasi sopra detti, ed il triangoli prq è il triangolo dei solidi. Oltre questi si hanno altri campi; nel campo Csb_1bt si presentano liquidi omogenei perchè qui la posizione più bassa è occupata dalla superficie ζ_1; nei campi sua_1b_1, b_1c_1cb, $bavt$ sono possibili solo miscugli eterogenei formati di un solido e di un liquido;

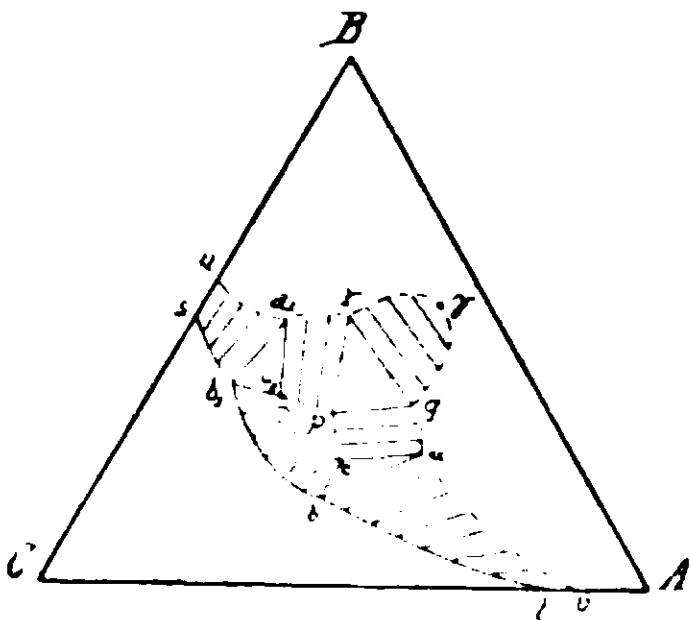
FIG. 13.

nei campi a_1c_1pr, $pqac$, $q\gamma r$, ogni miscuglio esiste allo stato solido costituito da due fasi ben distinte, ed infine nei campi c_1pc, $Avaq\gamma ra_1uB$ ogni miscuglio è costituito da un solido omogeneo.

Tralasciamo di trattare i fenomeni che si presentano quando ad un miscuglio se ne aggiunge un altro non presentando la discussione alcuna difficoltà.

Per ulteriore continuo innalzamento di temperatura i due triangoli di tre fasi vanno via via avvicinandosi al tringolo dei solidi, e ad un certo punto portano a coincidere il loro lato di solido col lato del triangolo dei solidi che appartiene alla stessa falda rigata della superficie binodale.

Qui possono presentarsi due casi: o uno dei due triangoli porta a coincidere il lato di solido col rispettivo lato del triangolo dei sotidi prima che ve lo porti anche l'altro, oppure i due trian-

goli portano a coincidere contemporaneamente il loro lato di solido col rispettivo lato del triangolo dei solidi.

Ne' primo caso si comprende facilmente come, dopo essersi formato il quadrilatero caratterisco dell'equilibrio invariante, esso si dividerà in due triangoli che con innalzamento di temperatura percorreranno via via col loro lato di solido le rimanenti due falde della superficie binodale; però una di queste è percorsa in senso inverso dall'altro triangolo di tre fasi che si è generato per l'avvenuto contatto della superficie ζ_1 col piano limite della superficie binodale, per cui questi triangoli che si vanno incontro daranno origine — per quel che riguarda gli equilibri univarianti — al caso analogo trattato nelle memorie precedenti parlando del primo tipo; e quindi non ci fermiamo oltre su di esso.

Se invece i due triangoli di tre fasi portano a coincidere contemporaneamente il loro lato di solido col lato rispettivo del triangolo dei solidi, allora, come si può facilmente intuire, si presentano nuovi rapporti negli equilibri di separazione ternaria che più specialmente stiamo trattando.

Allorquando adunque un triangolo di tre fasi porta a coincidere il suo lato di solido col lato del triangolo dei solidi, deve succedere che nell'istesso istante la superficie ζ_1 va a toccare il piano dei solidi. Infatti il vertice di liquido di un triangolo di tre fasi è il punto di contatto del piano tangente comune alla superficie ζ_1 ed alla superficie di lacuna; ma il piano dei solidi è precisamente un piano tangente alla superficie binodale, e quindi il triangolo di tre fasi porta a coincidere il suo lato di solido col lato del triangolo dei solidi precisamente nello stesso istante in cui la superficie ζ_1 tocca il piano dei solidi, perchè esso triangolo deve giacere in questo stesso piano ed avere in comune col triangolo dei solidi la retta di coniugazione.

Se sono due i triangoli di tre fasi che portano a coincidere contemporaneamente il loro lato di solido col triangolo dei solidi, allora è evidente che essi nello stesso istante debbono portare a coincidere reciprocamente il loro vertice di liquido. Difatti, se così non fosse, vorrebbe dire che la superficie ζ_1 tocca in due punti — i punti di vertice di liquido dei due triangoli in questione — il piano dei solidi; ma noi sappiamo che la superficie ζ_1 è concava in ogni punto, e perciò si cade nell'assurdo. Resta dunque con ciò dimo-

strato che anche il vertice dei due triangoli di tre fasi è andato a coincidere, e quindi coinciderà anche un loro lato di corrispondenza solido-liquido. Perciò nella fig. 13, per aumento di temperatura, il punto a_1 andrà a coincidere con r, il punto c_1 con p, il punto c pure con p. il punto a con q, ed i punti b e b_1 si verranno a sovrapporre.

Vediamo ora quale speciale posizione verranno essi ad assumere rispetto al triangolo dei solidi. Consideriamo a questo scopo i due piani che contengono i due triangoli di tre fasi che si sono dapprima venuti a formare. L'angolo che essi comprendono. per aumento di temperatura, dovrà via via aumentare di apertura finchè, giunta la superficie ζ_1 a toccare il piano dei solidi, tale angolo dovrà diventare piatto. ossia due piani tangenti coincideranno in uno, il piano dei solidi. Si comprende facilmente come i punti di contatto con la superficie ζ_1 dei piani in questione, mentre che dapprima si trovano ad una certa distanza dallo spigolo formato dall'intersezione dei piani stessi quando essi piani formano un angolo di piccola apertura. con l'aumentare della temperatura andranno a mano a mano avvicinandosi allo spigolo stesso finchè, quando l'angolo sarà giunto al valore di due retti, essi coincideranno in un punto della retta di intersezione dei due piani suddetti. Perciò il lato di corrispondenza solido-liquido comune ai due triangoli di tre fasi è precisamente la retta di intersezione limite dei piani contenenti i triangoli detti; tale retta deve risultare compresa nell'angolo interno del triangolo dei solidi, di cui è vertice il punto da cui essa si parte

Le isoterme si presentano in questo caso simili a quelle disegnate nella fig. 14: i punti b e b_1 della fig. 13 sono andati a coincidere nel punto o appartenente alla retta $o\,p$ che risulta compresa nell'angolo $r\,p\,q$, e conseguentemente nell'angolo $r\,o\,q$. Qui dunque, a differenza del caso precedente, non si viene a formare un quadrilatero, ma invece i due triangoli di tre fasi, unitamente al triangolo di solido. formano un unico triangolo di maggiore ampiezza, il triangolo $r\,o\,q$.

Fig. 14.

Alla temperatura a cui ciò avviene deve aversi durante la solidificazione, come sappiamo, un arresto di separazione ternaria.

Prima però di prendere in esame i fenomeni di solidificazione vediamo quel che avviene facendo crescere ancora la temperatura. Crescendo questa, la superficie ζ_1 passa al di sotto del piano dei solidi, ed il triangolo $r\,o\,q$ che si è venuto a formare diventa un triangolo di tre fasi, ragione per cui il suo lato di solido $r\,q$ va via via descrivendo i due rami dell'unica parte di linea binodale rimasta finchè, se anche qui, come nei caso precedente, supponiamo non avvengano nuovi contatti fra la superficie ζ_1 e la superficie di lacuna, i due punti r e q vanno in un certo istante a coincidere nel punto limite γ, e da allora in poi si presentano le isoterme descritte da Schreinemakers essendo scomparsi completamente i triangoli di tre fasi e il triangolo dei solidi.

Disegnamo in grande nella fig. 15 il triangolo $o\,r\,q$ e consideriamo, analogamente a quanto abbiamo fatto nel primo caso, gli equilibri che in esso si presentano.

Fig. 15.

Un miscuglio compreso nei triangoli $p\,r\,o$. $p\,q\,o$, alla temperatura per la quale vale la fig. 15, consta rispettivamente delle due fasi solide $p\,r$, $p\,q$, e del liquido o.

Nell'istante in cui prende origine la figura 15 un miscuglio l compreso nel triangolo $p\,r\,q$ consta delle tre fasi solide p, r, q; abbiamo visto però che alla temperatura immediatamente superiore a quella per cui vale il triangolo $o\,r\,q$ deve aversi equilibrio fra le due fasi solide q ed r ed il liquido o, e quindi, se alla temperatura per cui vale la fig. 15 somministriamo al miscuglio l del calore, essso fonde e nel fondere la fase p scompare. Difatti, se diciamo 1 la quantità in peso di l da cui siamo partiti, le quantità dei solidi in cui esso si sarà scisso saranno $\frac{l\,m}{p\,m}$ di p, $\frac{p\,l}{p\,m}\,\frac{r\,m}{r\,q}$

di q, $\frac{pl}{pm} \frac{mq}{rq}$ di r. Somministrando calore il miscuglio l fonde. e. siccome si forma il liquido o, succede che la retta mlp ruota portando il suo punto d'intersezione col segmento po da p verso o, e le quantità presenti delle quattro fasi, quando, per e sempio, la composizione totale del liquido o e del solido p è giunta in s, sono: $\frac{ln}{sn} \frac{sp}{op}$ di o, $\frac{ln}{sn} \frac{os}{op}$ di p, $\frac{sl}{sn} \frac{rn}{rq}$ di q. e $\frac{sl}{sn} \frac{nq}{rq}$ di r. Quando la retta in questione ha portato la sua intersezione col segmento op in o, allora si vede che la quantità di p presente è ridotta a zero, perchè è diventato zero il numeratore del secondo rapporto che dà la quantità di p. e perciò una ulteriore somministrazione di calore ha per effetto di aumentare la temperatura, essendo l'equilibrio divenuto monovariante.

Qualsiasi posizione occupi il punto l nel triangolo prq, con somministrazione di calore, esso viene a fondere. e la fase che prima scompare è la fase p, a differenza del caso precedente in cui poteva essere o la fase p o la fase q (Vedi fig. 6).

Si potrebbero ora studiare i fenomeni che si presentano alla temperatura per la quale vale la fig. 14 quando ad un miscuglio se ne aggiunge un altro di composizione differente, ma di questi lasciamo allo studioso la deduzione.

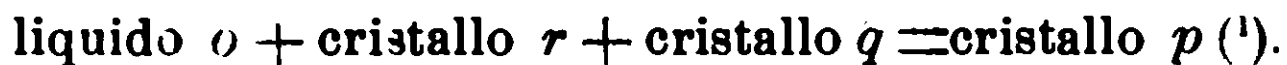
Solidificazione di prima specie. — Con abbassamento di temperatura. partendo da una temperatura a cui tutti i miscugli siano liquidi, si presentano nelle isoterme i fenomeni inversi a quelli dianzi indicati, e cioè dapprima le isoterme sono come quelle descritte da Schreinemakers, poi compare un solo triangolo di tre fasi il quale porta il suo vertice di liquido in un certo punto, il punto invariante. e infine questo triangolo si scinde in tre triangoli, due di tre fasi e il terzo il triangolo dei solidi. I due triangoli di tre fasi seguitano a cambiare di posizione e di forma, finchè scompaiono. prima l'uno e poi l'altro. perchè i vertici determinanti la composizione delle fasi solide in equilibrio vengono a coincidere nei punti limiti delle linee binodali da essi descritte.

Se un liquido é pervenuto nel punto o (fig. 15) cristallizzando nella prima specie, esso vi può essere giunto con effettivo deposito di due fasi solide - ossia con separazione secondaria - ed allora la tangente al cammino del liquido percorso dal punto o è

compresa nel segmento rq, oppure vi può essere giunto con separazione primaria, ed allora la fase depositatasi è r o q a seconda che la detta tangente trovasi dalla parte di q o dalla parte di r al di fuori dello stesso segmento rq. Sia che il liquido in esame sia pervenuto in o con separazione secondaria, sia che vi sia pervenuto con separazione primaria, le quantità dei solidi che con esso si trovano in equilibrio sono infinitesime, perchè la solidificazione avviene con velocità di trasformazione infinitamente piccola.

Il liquido o, che per l'ipotesi fatta è il liquido che viene ad avere il potenziale termodinamico compreso nel piano dei solidi, presenterà il fenomeno della separazione ternaria: le quantità dei solidi che si separano sono date al solito dalle relazioni $\frac{o\,e}{r\,e}$ per r, $\frac{r\,o}{r\,e}\,\frac{p\,e}{p\,q}$ per q, e $\frac{r\,o}{r\,e}\,\frac{e\,q}{p\,q}$ per p, chiamando 1 la quantità di o che dà origine alle dette tre fasi solide ed essendo e, in analogia alla fig. 8, il punto di intersezione del lato $p\,q$ con la retta $o\,r$.

Di queste relazioni però due sono negative: difatti, in quella che dà la quantità di r, il segmento $o\,e$ è preso in senso inverso al segmento re, ed in quella che dà la quantità di q il segmento pe è preso in senso inverso al segmento $p\,q$. Inoltre la quantità risultante di p si vede chiaramente che è maggiore di 1, cioè maggiore della quantità del liquido che abbiamo ammesso che scompaia, perchè in entrambe le frazioni costituenti il prodotto il numeratore è maggiore del denominatore. Perciò non si depositeranno effettivamente p ed r, ma questi reagiranno con o per dare origine a p. Con semplici trasformazioni algebriche delle relazioni date si può vedere facilmente che la quantità di p che si forma in più dell'unità è precisamente eguale alla quantità totale di q e di r che scompare. La reazione che in questo caso si compie è dunque:

liquido o + cristallo r + cristallo q = cristallo p [1].

Adunque, perchè un liquido giunto in o possa presentare la separazione ternaria, è necessario che esso vi sia giunto con effettivo deposito di due solidi perchè solo allora può aversi tale reazione. E' ben vero che di questi solidi ve ne sono presenti quantità

[1] Vedi Schreinemakers. Die Heterogenen Gleichgewichte. Drittes Heft, 89 (1911). (Durante la stampa).

infinitesime. ma ciò implica solo che la fermata di equilibrio invariante sia infinitesima.

Se invece la tangente alla curva di equilibrio univariante percorsa in precedenza dal liquido trovasi esterna al segmento *r q* (fig. 15), dalla parte di *r* oppure dalla parte di *q*, il liquido deve essere giunto in *o* con separazione primaria di un solo solido - di *q* o di *r* - e quindi esso non può presentare la fermata di separazione ternaria.

Abbiamo visto che per la speciale posizione che viene ad occupare il punto *o*. i vertici di liquido dei due triangoli *rpo* e *pqo* che si generano per abbassamento della temperatura, oltre il punto per cui vale la fig. 15, devono portarsi dal lato della retta *o p* che è occupato dal triangolo di cui essi fanno parte. Perciò non potendosi essi portare nell'interno dei rispettivi angoli opposti ai vertici di quelli formati dai due solidi in equilibrio e dai liquidi stessi, ossia non potendosi portare rispettivamente ai due triangoli *rop* e *poq* entro gli angoli opposti ai vertici degli angoli *rop* e *poq*. la tangente nel punto o al cammino percorso dal vertice di liquido di entrambi i triangoli deve essere esterna ai lati di solido e deve trovarsi a lato di *p* per il triangolo *rop*. ed a lato egualmente di *p* per il triangolo *poq*.

Ne viene dunque che, se un liquido solidificante nella prima specie è giunto in *o* con separazione primaria di un solo solido *q* od *r*. esso, non potendo presentare separazione ternaria, presenterà separazione secondaria. Ora, cristallizzando a questo modo, deve seguire quella delle due curve di equilibrio monovariante, partentisi da *o*, che gli permette di effettuare tale separazione. Noi però abbiamo visto che queste curve hanno la tangente esterna al lato di solido, in maniera che. se il liquido è giunto in *o* con separazione di *r*, deve seguire la curva *o t* perchè in tal modo può separare egualmente *p*, mentre che, se è giunto in *o* con separazione di *q*, esso deve seguire la curva *ou* perchè può in tal modo separare egualmente *p*; ma noi sappiamo che l'intervallo di separazione secondaria è infinitesimo, perchè infinitesime sono le quantità di *r* o di *q* che possono scomparire per dar luogo a *p*, onde il liquido giunto in *o* con separazione primaria separa secondariamente anche il solido *p*. Però, appena tale separazione infinitesima è avvenuta. esso, per le ragioni precedentemente indicate. si

allontana da o nella direzione po. e separa di nuovo un solo solido.

Se invece un liquido è giunto in o con separazione di due solidi, esso presenta la fermata corrispondente all'equilibrio invariante di separazione di tre solidi, e le quantità di r e di q che scompaiono ci sono date dai rapporti indicati. Ma noi sappiamo che r e q si trovano presenti solo in quantità infinitesima, quindi la fermata avrà durata infinitesima e si originerà una quantità infinitesima di p.

L'equilibrio non è più invariante quando uno dei solidi r o q viene a mancare, oppure se essi vengono a mancare contemporaneamente. Quest'ultimo caso si può verificare solo eccezionalmente, e cioè quando la tangente al cammino percorso dal liquido per giungere in o è la retta op. Infatti, applicando un semplice teorema di geometria, si potrebbe vedere facilmente che, sempre detta 1 la quantità di o che scompare, le quantità di q e di r che pure scompaiono e che insieme ad o danno origine alla quantità totale di p sono rispettivamente proporzionali alle quantità $\frac{rd}{rq}$ e $\frac{dq}{rq}$ essendo il punto d il punto di incontro della retta op col lato rq; se ne deduce così che, se la tangente al cammino percorso dal liquido per giungere in d è precisamente la retta op, le quantità di r e q presenti, pure essendo infinitesime, sono proporzionali ai rapporti ora posti, e quindi esse vengono a scomparire contemporaneamente per dar luogo all'unica fase solida p. Perciò un liquido giunto in o con separazione binaria secondo la direzione po, se ne parte in questa stessa direzione separando l'unico solido p dopo una fermata di separazione ternaria.

Se invece un liquido è giunto in o con separazione secondaria, ma non secondo la direzione po, le quantità di r e di q presenti, pure essendo al solito infinitesime, non sono proporzionali ai rapporti posti, e quindi uno dei due componenti scompare prima dell'altro. Se la tangente al cammino percorso dal liquido per giungere in o è compresa nell'angolo rod vi sarà un eccesso di r, mentre, se la tangente è compresa nell'angolo doq, vi sarà un eccesso di q, e perciò, a separazione ternaria ultimata, troveremo presente una quantità sempre infinitesima di r oppure di q, oltre alla quantità infinitesima di p. La solidificazione allora seguiterà con sepa-

razione di due solidi, ed il liquido seguirà quella delie due linee che gli permetterà tale separazione; però noi sappiamo che l'intervallo di temperatura durante il quale avrà luogo talo separazione sarà infinitesimo, e quindi si ripeterà qui il caso già descritto per la separazione binaria quando un liquido giungeva in *o* con sola separazione primaria, ossia il liquido, dopo avvenuta la scomparsa della quantità infinitesima di *r* o di *q* presenti, si allontanerà da *o* nella direzione *po* con separazione di un unico solido.

Dunque riassumendo si ha che, se il liquido giunge in *o* con sola separazione primaria, esso se ne allontana nella direzione *p o* separando un solo solido, dopo aver presentato in *o* sola separazione secondaria; se invece il liquido giunge in *o* con separazione secondaria di due solidi se ne allontana pure nella direzione *p o* con separazione di un solo solido, ma dopo aver presentato in *o* la separazione ternaria e la separazione secondaria.

La durata di quest'ultima, pur essendo sempre infinitesima, varia da un massimo quando la tangente al cammino percorso dal liquido per giungere in *o* va a coincidere col lato *o r* oppure col lato *o q*, fino a ridursi a zero quando tale tangente coincide colla retta *od*; inversamente la durata della separazione ternaria varia da zero, quando la tangente coincide con uno dei detti lati, fino ad un massimo quando essa tangente coincide con la retta *od*.

Facendo l'ipotesi che la tangente al cammino dei liquidi, durante la separazione binaria per giungere al punto invariante sia sempre compresa nel lato di solido del triangolo di tre fasi di cui i liquidi stessi occupano il vertice di liquido, e che la tangente al detto cammino, come deve essere nei pressi di *o*, sia sempre esterna al lato di solido nei rami di curva monovariante seguiti dai liquidi che si allontanano dal punto invariante, i diversi cammini di solidificazione si presentano come in fig. 16, sulla quale non crediamo doverci intrattenere essendo essa senz'altro chiara.

Solidificazione di seconda specie. — Si comprende che nella cristallizzazione di seconda specie solo i miscugli compresi nel triangolo *orq* della fig. 14, oppure, — segnando questo in grande —, nel triangolo *orq* della fig. 17, presentano separazione ternaria. Prima però che un miscuglio presenti separazione ternaria deve aver presentato la separazione di uno e di due solidi. Perció se, per esempio, si

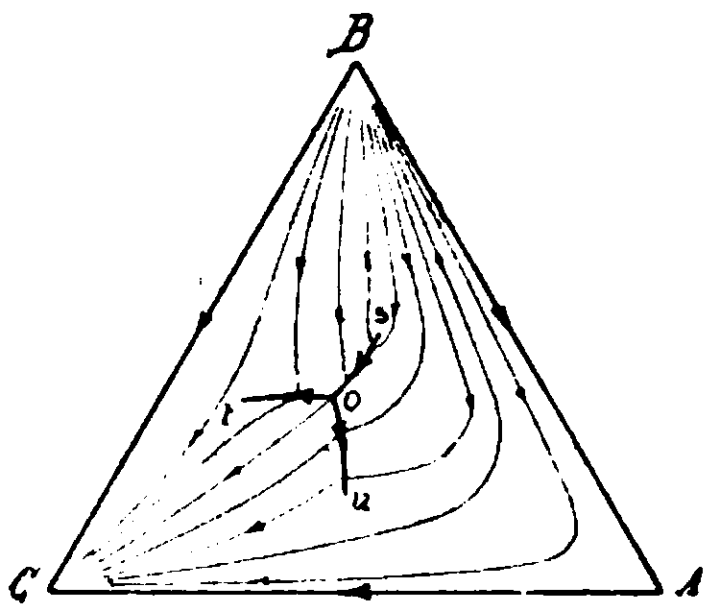
prende a considerare il miscuglio l (fig. 17), prima che si inizi la separazione ternaria si trovano in equilibrio le due fasi solide r e q col liquido o — perchè il miscuglio trovasi dentro al triangolo $o\,r\,q$ che è venuto a comprenderlo —, e le quantità delle fasi coesistenti sono: $\frac{nl}{no}$ di o, $\frac{lo}{no}\,\frac{rn}{rq}$ di q, $\frac{lo}{no}\,\frac{dq}{rq}$ di r, dicendo 1 la quantità di l.

Se il miscuglio preso in considerazione trovasi sul lato $r\,q$, esso, alla temperatura per cui vale la fig. 17, sarà completamente solidificato e consterà delle sole due fasi r e q; se invece esso trovasi sui lati $r\,o$, $q\,o$, consterà rispettivamente del solido r o q e del liquido o, ed esso non presenterà fermata di separazione ternaria, perchè perverrà nell'interno del triangolo orp o del triangolo $o\,q\,p$ solo quando questi, per abbassamento della temperatura, si saranno staccati dal triangolo dei solidi $p\,r\,q$.

Fig. 16.

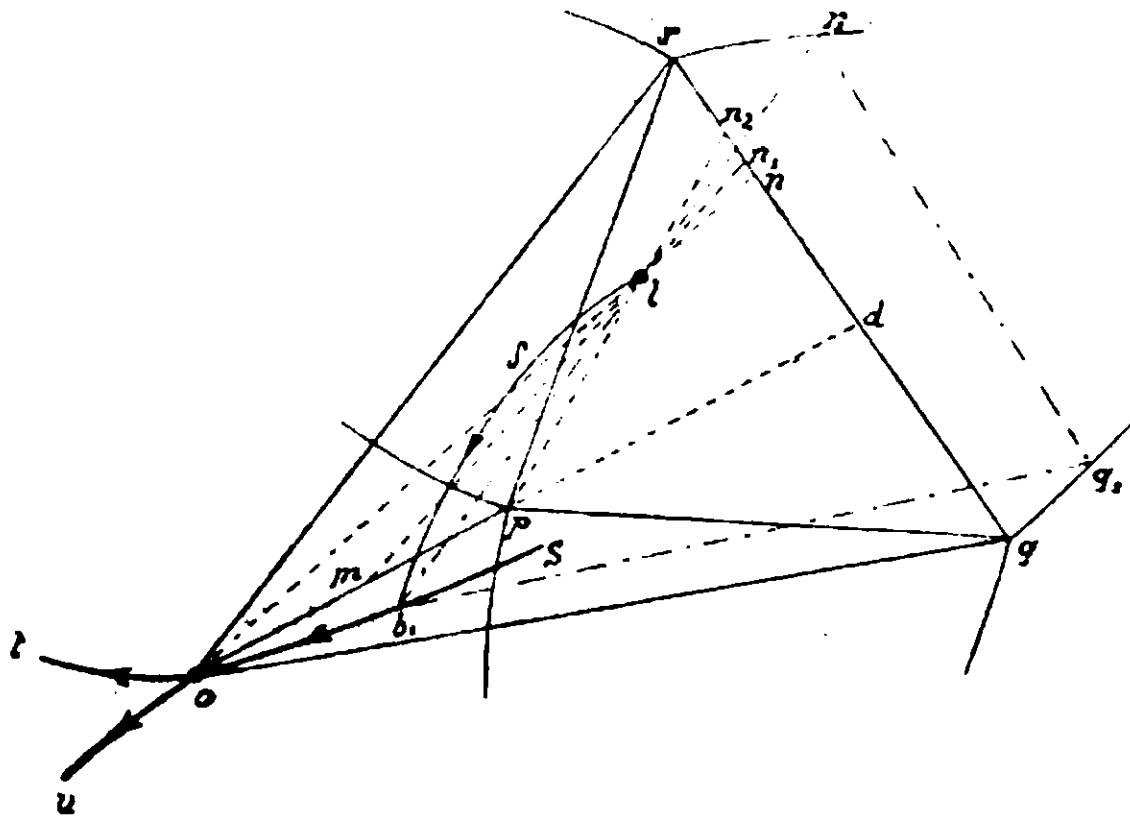



Fig. 17.

Anche qui valgono, per la determinazione delle quantità dei solidi separantisi, le relazioni già scritte parlando della solidificazione di prima specie, ragione per cui dovranno scomparire r e q per dare origine, assieme al liquido o, alla formazione di p, dovendosi compiere la reazione:

liquido o + cristallo r + cristallo q = cristallo p.

Se, come abbiamo fatto per il primo caso, determiniamo in un dato istante i rapporti tra le quantità esistenti di due delle quattro fasi in equilibrio, per esempio di o e di p, e determiniamo sul segmento op un punto che divida questo segmento in altri due che stiano fra loro in rapporto inverso alle rispettive quantità delle fasi che occupano uno dei loro estremi, veniamo ad individuare il punto m che rappresenta la composizione totale delle due fasi. Congiungendo m con l, e determinando il punto d'incontro n_1 della retta che ne risulta col lato rq, le quantità delle fasi in equilibrio in quell'istante sono: $\frac{ml}{mn_1}\,\frac{rn_1}{rq}$ di q. $\frac{ml}{mn_1}\,\frac{n_1 q}{rq}$ di r. $\frac{ln_1}{mn_1}\,\frac{om}{op}$ di p, $\frac{ln_1}{mn_1}\,\frac{mp}{op}$ di o, sempre considerando = 1 la quantità di l presente.

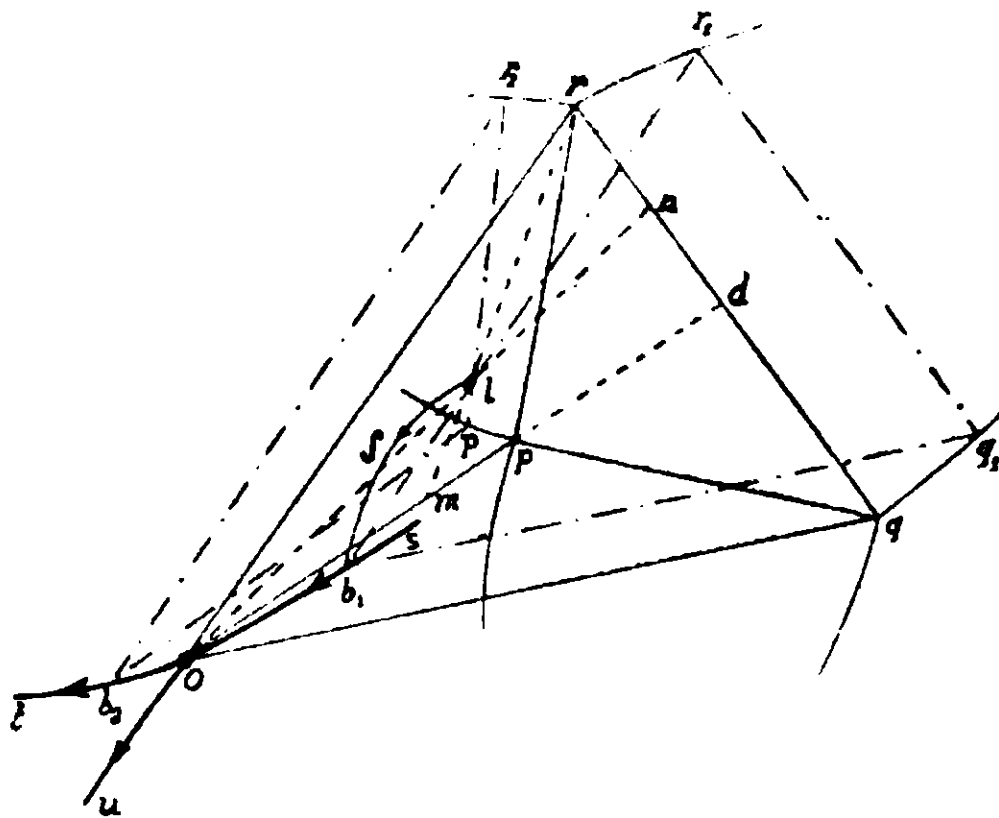



FIG. 18.

Col procedere della solidificazione il punto m si muoverà verso p, e nel caso speciale del punto l compreso nel triangolo prq (figura 17) lo raggiungerà prima che il punto n di intersezione della retta ml con il lato rq abbia raggiunto uno dei vertici r o q. Quando il punto m cade in p, allora dalle relazioni poste risulta che la quantità di o è uguale a zero, ossia il liquido scompare completamente e il solido a cui ha dato luogo il miscuglio considerato risulta costituito di tre fasi.

Il cammino del liquido è in questo caso $l\,\zeta\,l_1\,o$, ed o è l'ultimo liquido a cui può dare origine il miscuglio l.

Se invece il miscuglio l è compreso nel triangolo rop (fig. 18), prima che il punto m abbia raggiunto il punto p il punto n raggiunge r, e quindi dalle relazioni indicate risulta che la quantità totale di q si riduce a zero prima che il liquido sia completamente solidificato, l'equilibrio cioè torna ad essere univariante, e devesi compiere la separazione binaria. Perciò il liquido o percorrerà quello dei rami di curva di equilibrio monovariante che gli permetterà di compiere tale separazione, e che, è bene dirlo esplicitamente, è il ramo percorso dal vertice di liquido del triangolo di tre fasi che comprende il miscuglio considerato. Però noi abbiamo notato che le tangenti in o a tali rami sono sempre esterne ai lati rp e pq e si trovano rispettivamente dalla parte di p, onde il liquido percorrerà il ramo ot se la fase solida presente — ossia la fase che può reagire con o per dare origine a p — è r, mentre seguirà il ramo ou se la fase solida presente è q. La solidificazione si compierà in seguito in uno dei modi visti nelle memorie precedenti.

Nel caso speciale del miscuglio l (fig. 18), essendo compreso entro la linea di lacuna, esso terminerà di solidificare con separazione binaria, ed il solido presente a cristallizzazione compiuta consterà delle due fasi r_2 e p_2. Perciò il cammino del liquido l è (fig. 18) $l\delta h_1 oh_2$, ed in o si compie la separazione ternaria.

Se invece il punto l è compreso nel triangolo opq si vede che la fase che prima scompare è il solido r, perchè, prima che il punto m possa raggiungere p, il punto n va a cadere in q, e in seguito la solidificazione continua nel modo dianzi detto.

Casi limiti sono quelli dei miscugli che si trovano sui lati rp e pq, per i quali, siccome il punto m raggiunge il punto p nello stesso tempo che il punto n raggiunge r o q, la quantità di q o di r presente a solidificazione compiuta è zero, pur completando essi miscugli la cristallizzazione nel punto di equilibrio invariante.

Per i miscugli invece che si trovano sul segmento op possiamo osservare che essi non presentano la separazione binaria successiva alla ternaria, perchè quando iniziano la separazione ternaria le quantità dei solidi q ed r presenti sono precisamente nel rapporto necessario — come abbiamo notato parlando della solidificazione di prima specie — per formare insieme al liquido o il cri-

stallo p, in maniera che questi vengono a scomparire contemporaneamente, e l'equilibrio da invariante passa subito a bivariante.

Dunque, riassumendo, anche qui, in pratica, si presenta il fatto già riscontrato nel caso precedente, ossia che il liquido, giunto in o reagisce col solido separatosi in precedenza per dar luogo ad un nuovo solido; prima era una sola fase che prendeva parte alla reazione per dare effettivo deposito dell'altra fase esistente e di un nuovo solido, ora sono entrambi le fasi costituenti il solido che reagiscono col liquido per dare origine a una nuova fase.

Entrambi i punti o, data la reazione che in essi si compie quando il liquido vi è giunto, li chiameremo punti di trasformazione: il primo lo diremo di trasformazione di primo ordine perchè il solido che prende parte alla reazione è costituito da una sola fase, il secondo lo diremo punto di trasformazione di secondo ordine perchè il solido che prende parte alla reazione è costituito di due fasi ben distinte.

Abbiamo detto che nel caso di cui stiamo parlando le due fasi solide reagiscono in determinate proporzioni; perciò, a seconda delle relative loro quantità presenti e della quantità di liquido con esse in equilibrio, si avranno i diversi casi possibili di solidificazione: già esaminati. Se il liquido è in quantità tale da venire a mancare prima di una delle due fasi solide reagenti, il miscuglio esaminato finisce di solidificare con separazione ternaria; se invece prima del liquido viene a mancare una delle fasi solide reagenti, allora la solidificazione termina con separazione binaria che in seguito può diventare anche primaria. Alcune volte può succedere che entrambe le fasi solide reagenti vengano a mancare contemporaneamente, e ciò si verifica per i miscugli che si trovano sul segmento po; allora dalla separazione di tre fasi si passa senz'altro alla separazione di una sola fase.

Il solido di cristallizzazione consta anche qui delle dette tre superficie. La superficie di fusione scende con continuità da B ad A e a C, e presenta tre ripiegature concorrenti in un punto, una che si abbassa dal suo inizio fino a questo punto e le altre due che partono da questo punto e si abbassano fino al loro termine. Esse individuano i tre rami della curva di equilibrio mo-

novariante, ed il loro punto d'incontro è il punto invariante di trasformazione di secondo ordine.

La superficie di solidificazione scende con continuità da B ad A e a C, e presenta la zona rigata costituita da tre falde: una di queste si abbassa dalla sua origine fino a raccordarsi col triangolo dei solidi che anche qui compare, mentre le altre due falde, dai lati di questo triangolo con i quali si raccordano, si abbassano al loro termine. La linea di intersezione di queste falde con la zona concava della superficie di solidificazione è la linea di lacuna che si presenta anch'essa divisa in tre parti comprendenti il triangolo dei solidi: una delle parti si abbassa dal punto limite a questo triangolo, e le altre due dal detto triangolo si abbassano fino al loro punto limite.

La superficie di lacuna non presenta singolarità degne di nota.

Altri casi in questo tipo non si possono presentare.

A differenza di quando abbiamo trattato dei fenomeni di solidificazione nel caso di una lacuna semplice di miscibilità, non trattiamo qui dei casi speciali in cui la lacuna composta presenti punti critici, oppure si riduca ad una lacuna semplice nel mentre che si compie la solidificazione. La discussione di questi casi la lasciamo allo studioso. Notiamo solo che se la lacuna composta si riduce ad una sola lacuna semplice nell'istante in cui la superficie ζ_1 va a toccare il piano dei solidi, allora, se si tratta del primo caso qui indicato, scompare uno dei due rami concorrenti al punto invariante della curva di equilibrio monovariante, ed il caso si riduce al primo del primo tipo con lacuna semplice ove la curva di equilibrio univariante scende con continuità da un estremo all'altro; se invece si tratta del secondo caso viene a mancare l'unico ramo discendente ad o, ed il caso si riduce a quello in cui la curva di equilibrio monovariante del primo tipo con lacuna semplice presenta un massimo.

Passando al limite non si può giungere, nel modo che abbiamo fatto, al caso in cui la curva di equilibrio monovariante del primo tipo con lacuna semplice presenti un minimo, perchè nei casi qui trattati abbiamo supposto che il primo contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale avvenga solo nei piani limiti, ed ab-

biamo esclusa l'ipotesi che il primo contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale avvenga nella parte rigata di questa. Se invece si fa tale ipotesi si vede che si vengono a generare due triangoli di tre fasi, e, per innalzamento di temperatura, uno di questi porta il lato di solido a coincidere col triangolo dei solidi, nel mentre che l'altro scompare perchè i vertici di solido vanno a coincidere nel rispettivo punto limite della linea binodale; in questo caso il ramo che si parte da o presenta un minimo, in maniera che, se la lacuna composta si riduce alla semplice proprio nel momento in cui la superficie ζ_1 va a toccare il piano dei solidi, e scompare quindi uno dei rami discendenti ad o, il caso che qui si discute si riduce a quello in cui la linea di equilibrio monovarinte del primo tipo con lacuna di miscibilità semplice presenta un minimo.

Tipo 1-1-2.

In questo e nei tipi successivi tratteremo di quei casi che nello studio dei fenomeni di cristallizzazione nei sistemi con lacuna semplice di miscibilità allo stato solido ci condussero a stabilire nuovi rapporti, o che quindi a priori lascerebbero supporre che potessero portare anche quí alla deduzione di nuovi fenomeni, e trascureremo gli altri.

Partiamo perciò senz'altro dal caso illustrato nella seconda memoria con le fig. 1, 2 e 3 (1).

Se si presenta una lacuna di miscibilità composta, la fig. 1 (loc. cit.) si modifica come vedesi nella fig. 19. Per aumento della temperatura i due rami di isoterme 1 vanno avvicinandosi alla linea binodale, finchè, prima l'uno e poi l'altro, la toccano rispettivamente in due punti limiti — facendo sempre l'ipotesi che i primi contatti della superficie ζ_1 con la superficie binodale non possano avvenire altro che nei piani limiti —, e per ulteriore aumento della temperatura i due triangoli di tre fasi che si sono

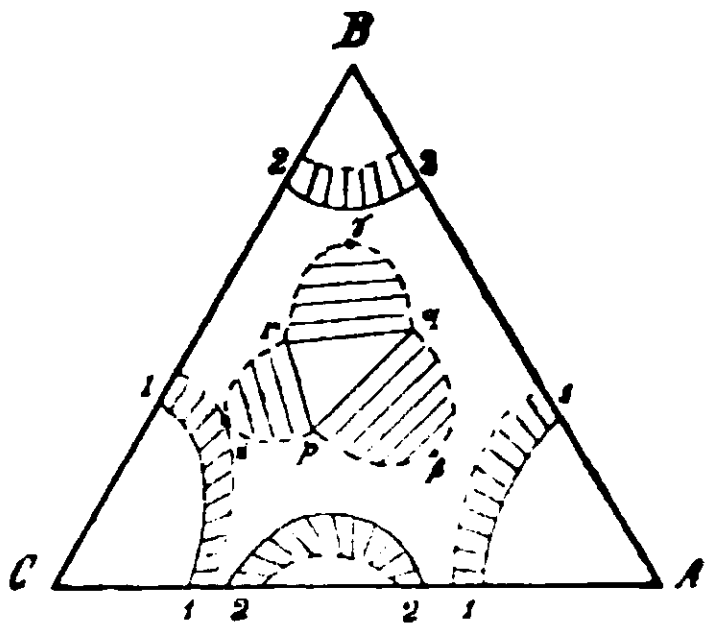



FIG. 19.

(1) Gazz. chim. ital., 41. I. 480, 482 (1911).

venuti a generare vanno via via avvicinandosi al triangolo dei solidi finchè uno di essi porta a coincidere il suo lato di solido coi relativo lato del triangolo dei solidi.

Aumentando sempre la temperatura, abbiamo visto che il quadrilatero venutosi a formare dall'unione del triangolo dei solidi e di un triangolo di tre fasi si scinde in due triangoli di tre fasi, i quali a loro volta descrivono coi lato di solido le rimanenti due falde di superficie binodali.

Una di queste due falde però viene descritta in senso inverso dal triangolo di tre fasi che abbiamo visto generarsi per l'incontro della superficie ζ_1 col piano limite della falda stessa, per cui i due triangoli di tre fasi si andranno incontro volgendosi i lati di solido, e potranno dare origine al caso simile a quello illustrato con la fig. 2 [1].

Scomparsi tutti i triangoli di tre fasi, le isoterme si presentano formate di due rami 2 come vedesi in fig. 19.

Siccome qui ci occupiamo più specialmente dei fenomeni inerenti ai punti invarianti, perchè degli altri abbiamo già parlato, lasciamo allo studioso la trattazione di questo caso che non presenta singolarità in detti punti.

Si potrebbe pensare che, se i due triangoli di tre fasi dapprima generatisi andassero a coincidere contemporaneamente con il loro lato di solido con i rispettivi lati del triangolo dei solidi, si potessero avere nuovi rapporti; ma questo non è.

Difatti i due vertici di liquido dei due triangoli di tre fasi in questione, quando vanno a toccare il piano dei solidi, debbono andare a coincidere; però questa coincidenza non può aver luogo all'esterno della linea di lacuna, e neppure nell'interno del triangolo dei solidi, perchè il vertice di liquido dei triangoli deve stare — per le ipotesi fatte — all'esterno di questo, e quindi, come caso limite, può solo avverarsi quello in cui i due vertici di liquido si portino contemporaneamente a coincidere con un vertice del triangolo di tre fasi. Allora però si ricade in un caso limite del secondo caso trattato nel primo tipo, e la deduzione di esso è così semplice che non crediamo doverla esporre. Solamente notiamo che se il sistema presenta cristallizzazione di seconda specie, i miscugli che hanno separazione ternaria solidificano completamente con questa separazione; le quantità delle due fasi che reagiscono

[1] Gazz. chim. ital., *41*, I, 480 (1911).

col liquido per formare la terza fase sono però in questo caso entrambe zero, per cui dal liquido si deposita la terza fase, ed il liquido — cosa che del resto è evidente — è in equilibrio con i due solidi depositatisi in precedenza e col solido che si deposita, il quale ha la stessa composizione del liquido da cui si separa.

La cristallizzazione di prima specie non si differenzia in nulla da quella descritta, ed i cammini di solidificazione si possono facilmente tracciare, quando si tenga presente quel che si è detto trattando del tipo analogo al presente con lacuna semplice di miscibilità, e quanto si è visto nel secondo caso del primo tipo qui discusso.

Resterebbe ora a dire dei fenomeni di cristallizzazione sia di prima che di seconda specie e resterebbe a farsi la descrizione dei diversi solidi di cristallizzazione che si presentano a seconda dei casi diversi ora visti, ma noi tralasciamo di farlo, perchè tutto questo non presenta difficoltà dopo quanto si è detto.

Tipo 1-1-3.

Prendiamo anche qui a considerare l'unico caso che quando si manifestava la lacuna semplice di miscibilità ci presentava nuovi rapporti, ossia il caso illustrato nella seconda memoria con la fig. 6. [1] che è quello in cui si presenta un minimo di temperatura compreso nell'interno del triangolo delle concentrazioni.

Questo minimo si presenta quando il primo contatto fra la ζ_s e la ζ_l avviene nell'interno del prisma concentrazione-potenziale.

Nel caso presente peró il primo contatto — parlando sempre di equilibri stabili — può aver luogo in tre parti ben distinte della ζ_s, quando si immagini questa completata, nella zona compresa nella linea binodale, con la superficie binodale, e cioè: o nella parte concava, o in una zona delle tre falde rigate della superficie binodale comprese nella linea binodale, oppure infine nel l'interno del triangolo dei solidi.

Nel primo caso le isoterme, per innalzamento della temperatura, vanno ad investire la linea binodale dando origine a uno dei casi esaminati nel 1° tipo. Naturalmente qui sono differenti le forme assunte dalle isoterme e quindi si presentano diversi i cammini di solidificazione di prima specie; ma i fenomeni di solidifica-

(1) Gazz. chim. ital., *41*, I, 486 (1911).

zioue delle due specie rimangono essenzialmente gli stessi, ragione per cui passiamo oltre senza fermarci.

Nel secondo caso si verrebbero a generare, per innalzamento della temperatura, due triangoli di tre fasi volgentisi fra di loro il vertice di liquido, dei quali uno in seguito andrebbe a scompaparire, perchè i vertici di solido andrebbero a coincidere nel punto limite della falda da esso descritta, e l'altro porterebbe a coincidere il suo lato di solido col relativo lato del triangolo dei solidi, dando così origine ai fenomeni di solidificazione descritti nel primo caso del primo tipo che abbiamo discusso in questa memoria. Potrebbe succedere che, prima che abbia luogo la coincidenza del lato di solido dell'ultimo triangolo di tre fasi di cui si trattava, si possa avere un secondo contatto della ζ_1 con un'altra falda della superficie binodale — contatto che naturalmente, per le ipotesi fatte, dovrebbe avvenire al di fuori della linea binodale —, ma anche questo caso si vede bene che non ci condurrebbe alla determinazione di nuovi rapporti, e perciò, senza fermarci a descrivere i cammini di solidificazione ed i solidi di cristallizzazione che qui si presentano, passiamo a vedere il terzo caso possibile di primo contatto fra le superficie ζ.

Come abbiamo detto, questo terzo caso si ha quando il primo contatto fra la ζ_s e la ζ_1 ha luogo nell'interno del triangolo dei solidi. Allora il punto di contatto determina un liquido che ha il suo potenziale compreso nel triangolo dei solidi, e quindi deve essere possibile la sua coesistenza con i tre solidi determinati dai vertici del triangolo.

Appena oltrepassata questa temperatura, la superficie ζ_1 penetra al disotto del triangolo dei solidi, e quindi è possibile tirare tre piani tangenti alle tre falde rigate della superficie binodale, in modo che risultino anche tangenti alla superficie ζ_1. In questi tre piani vengono così a generarsi tre triangoli di tre fasi che per aumento successivo della temperatura vanno allontanandosi, mentre il loro lato di solido descrive la rispettiva falda di superficie binodale finchè i punti coniugati determinanti i vertici di solido vanno a coincidere nel punto limite della parte di linea binodale da essi descritta.

Tutto ciò naturalmente è legato all' ipotesi che non possa

aver luogo altro contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale.

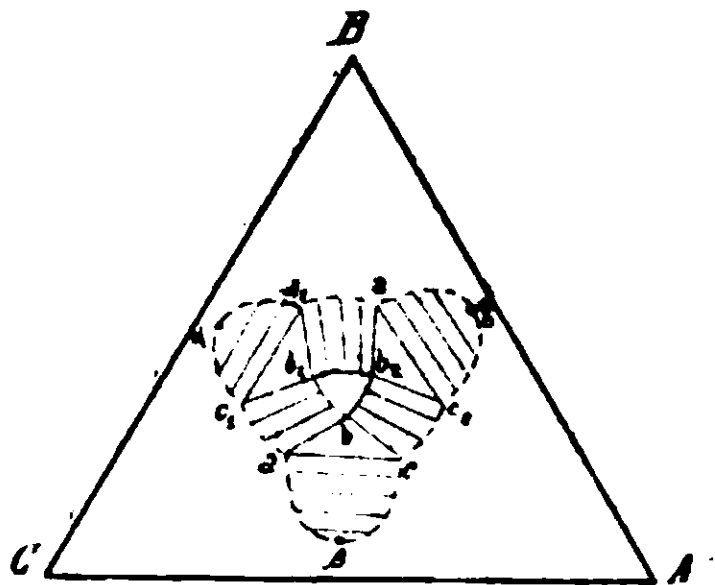
Ora quando la superficie ζ_1 è passata al di sotto del piano di solidi, le isoterme si presentano come quelle segnate in fig. 20. Ai contrario di quanto succedeva nel tipo immediatamente precedente. esse sono chiuse, e la linea di solido attornia quella di liquido: di quest'ultima — se ancora vi sono i tre triangoli di tre fasi — fanno parte i tre vertici di liquido b, b_1, b_2, e della prima i tre lati di solido ac. $a_1 c_1$. $a_2 c_2$ La superficie di regola è perciò divisa in tre falde le quali sono fra loro raccordate dai piani individuanti i triangoli di tre fasi.

Perciò, perchè potesse avvenire un altro contatto della superficie binodale con la superficie ζ_1, bisognerebbe che le isoterme, oltre al ramo chiuso ora detto, presentassero un altro ramo, o chiuso o terminante sui lati del triangolo delle concentrazioni. il quale volgesse a questo la linea di solido, e con innalzamento di temperatura si avvicinasse ad esso, ipotesi questa non fatta da Schreinemakers. e che quindi noi neppure facciamo.

Fig. 20

Quando i tre triangoli di tre fasi sono scomparsi, nelle isoterme non vi sono punti o segmenti singolari. ed esse si riproducono precisamente identiche a quelle descritte da Schreinemakers.

Nella fig. 20 si possono distinguere diversi campi di equilibrio. Nel campo limitato all'esterno dai lati del triangolo e dalla linea $\alpha c_1 \beta c c_2 \gamma a_2 a_1$ i miscugli esistono solo allo stato solido e in una sola fase; nel campo $b b_1 b_2$ sono possibili solo liquidi; nei campi $\alpha a_1 c_1$, $\beta a c$, $\gamma a_2 c_2$ sono possibili solo miscugli composti di due fasi solide, nei campi $c b b_2 c_2$, $a_2 b_2 b_1 a_1$, $c_1 b_1 b a$ sono compresi i miscugli eterogenei composti di un liquido ed un solido; nei campi dei triangoli di tre fasi abc, $a_1 b_1 c_1$, $a_2 b_2 c_2$ ogni miscuglio si scinde in due solidi ed un liquido.

I fenomeni che si verificano quando ad un miscuglio si aggiungono quantità crescenti di un altro si possono al solito stabilire esaminando i diversi campi e punti singolari nei quali si

viene a trovare un punto che percorre la congiungente i punti rappresentativi del miscuglio primitivo e del miscuglio che si aggiunge.

Fenomeni di solidificazione. Solidificazione di prima specie. — Partendo da una temperatura tanto alta che non siano possibili altro che miscugli liquidi e facendola abbassare si presentano nelle isoterme i fenomeni inversi a quelli ora indicati, e cioè dapprima si presentano le isoterme descritte da Schreinemakers, poi si genera un triangolo di tre fasi, poi un'altro ancora, ed infine un terzo, e tutti e tre si muovono incontro volgendosi i vertici di liquido. I triangoli vanno via via avvicinandosi finchè questi vertici vanno a coincidere in un punto interno al triangolo dei solidi, contemporaneamente a che i vertici di solido a due a due vanno a coincidere con uno stesso vertice del triangolo dei solidi; nello stesso tempo scompare il campo di liquido, ragione per cui la cristallizzazione deve aver termine completamente con separazione ternaria per quei miscugli che danno origine ad un liquido il quale perviene nel punto *o* della fig. 8, punto che per ipotesi è quello in cui vanno a coincidere i tre vertici $b.b_1,b_2$ dei triangoli di tre fasi segnati nella fig. 20. Il punto *o* è quindi un punto di equilibrio invariante.

Un liquido solidificante nella prima specie può pervenire nel punto *o* dopo aver separato un solo solido oppure dopo averne separati due. Nella prima ipotesi esso vi perviene descrivendo una curva che ammette per tangente o la retta *po* o la *ro* oppure la *qo*; nel secondo caso invece vi perviene seguendo uno dei tre rami della curva di equilibrio univariante descritti dai vertici di liquido dei tre triangoli di tre fasi *p o r*, *p o q*, *q o r*.

E' bene notare che, almeno nei pressi del punto *o*, le tangenti a tali rami di curva debbono essere comprese nel relativo lato di solido del triangolo di tre fasi di cui il vertice di liquido descrive il ramo preso a considerare, e ciò perchè i vertici stessi, prima di andare a coincidere col punto o, dovevano essere compresi negli angoli formati dai due solidi di possibile coesistenza col liquido *o* durante la separazione secondaria.

Giunto il liquido in o esso solidifica completamente dando origine ad effettivo deposito dei tre solidi *p.r,q*. Le quantità che di questi si depositano, detta 1 la quantità di liquido, abbiamo visto

essere rispettivamente $\frac{oe}{re}$ di r, $\frac{ro}{re}\frac{pe}{pq}$ di q, $\frac{ro}{re}\frac{eq}{pq}$ di p, ragione per cui qui vale la relazione:

liquido o = cristallo r + cristallo q + cristallo p.

I cammini di solidificazione si presenteranno in generale come in fig. 21. Nel disegnare questa figura si è ammesso, in analogia a quanto si è fatto nella prima memoria, che nel sistema CA si presenti un minimo, e che, come deve essere nei pressi del punto o, le tangenti ai rami della linea di equilibrio univariante siano sempre comprese nel lato di solido di quel triangolo di tre fasi il vertice di liquido del quale li descrive.

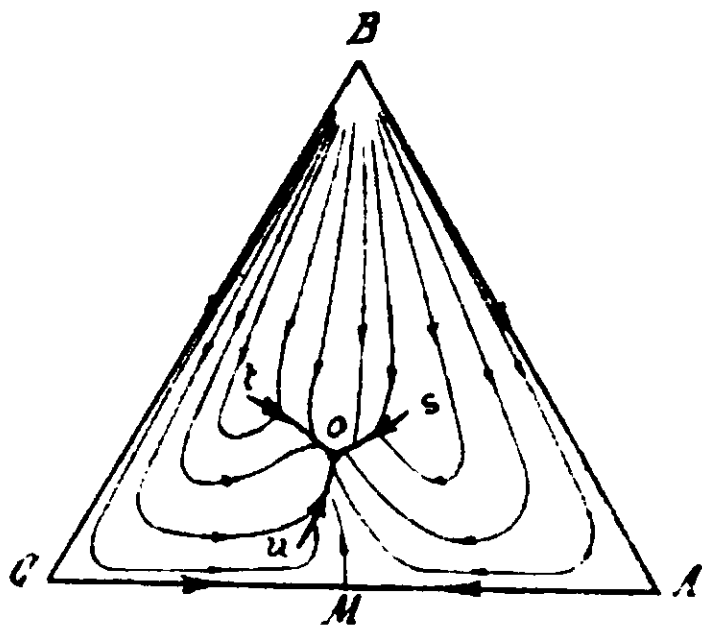



FIG. 21.

Non ci dilunghiamo a descrivere la figura, essendo essa senz'altro chiara.

Solidificazione di seconda specie. — Nella solidificazione di seconda specie presenteranno separazione ternaria solo quei miscugli che sono compresi nel triangolo dei solidi $p\,r\,q$, ed il liquido o sarà il liquido ultimo che potrà formarsi.

Prendiamo a considerare, per esempio, un liquido l (fig. 22). Prima che si verifichi la separazione ternaria si trovano in equilibrio il liquido o e due fasi solide. Quali delle tre fasi p, r, q, e quali quantità di esse si trovano in equilibrio col liquido o lo indica la retta congiungente il punto o col punto l considerato. Difatti questa, con la sua intersezione con il lato di solido del triangolo di tre fasi nel quale é compreso il punto l, individua la composizione totale del solido in equilibrio con o, la quale nel nostro caso è n. Siccome n si trova sul lato $p\,r$, in questo caso i solidi in equilibrio con o all'inizio della separazione ternaria sono p ed r, e le quantità delle fasi coesistenti, detta 1 la quantità di partenza di l, sono $\frac{nl}{no}$ di o, $\frac{lo}{no}\frac{pn}{pr}$ di r, ed $\frac{lo}{no}\frac{nr}{pr}$ di p. Finchè il punto l è compreso nel triangolo $p\,r\,o$ i solidi che si trovano in equilibrio con o, prima che avvenga la separazione ternaria, sono p ed r; se invece il punto l è compreso nel triangolo $r\,q\,o$ i solidi in equilibrio sono r e q, ed infine se il punto l è compreso nel triangolo

$p\,q\,o$ i solidi in equilibrio con o sono p e q. Come casi limiti i miscugli che si trovano sopra uno dei segmenti $o\,p$, $o\,r$, $o\,q$, prima che si inizi la separazione ternaria, hanno per unieo solido in equilibrio con o rispettivamente p,r e q, ed i miscugli che si trovano sui lati $p\,r$, $r\,q$, $q\,p$ solidificano completamente alla temperatura per cui vale la fig. 22 con sola separazione binaria, dando rispettivamente le coppie di solidi $p\,r$, $r\,q$, $q\,p$.

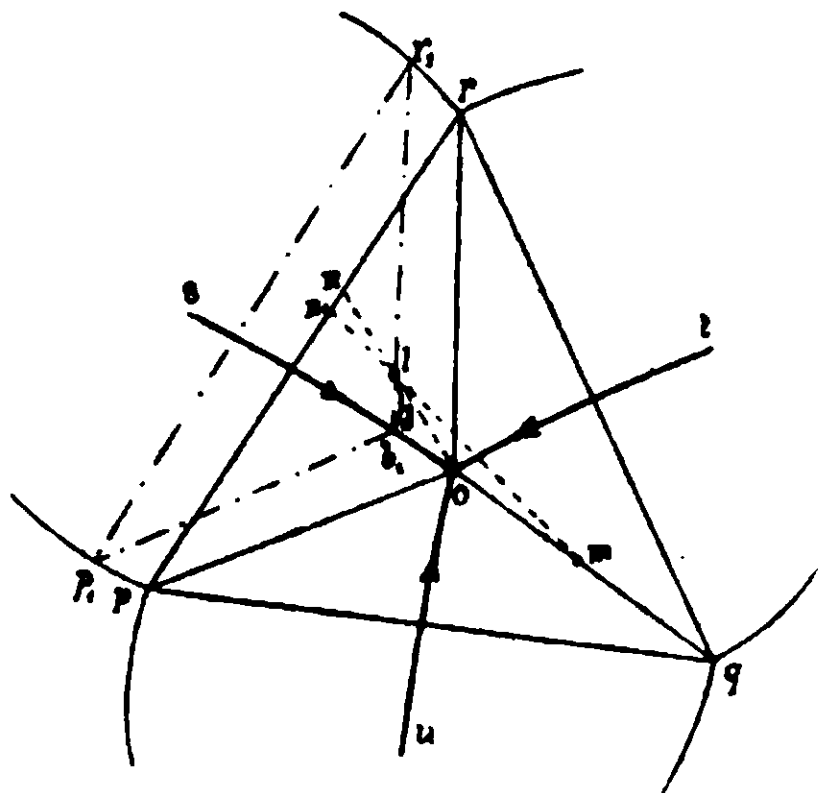



FIG. 22

Nel caso speciale del punto l compreso nel triangolo $p\,r\,o$ (fig. 22), quando comincia a separarsi la terza fase solida, questa deve essere costituita dal cristallo q. Anche qui per le quantità dei solidi separantisi da o valgono le relazioni indicate parlando della solidificazione di prima specie, ragione per cui deve aversi anche qui la reazione:

$$\text{liquido } o = \text{cristallo } r + \text{cristallo } q + \text{cristallo } p.$$

Per conoscere in un dato istante le quantità delle fasi coesistenti si determina il rapporto fra le quantità di due delle quattro fasi in equilibrio, per esempio di o e di q, che è la nuova fase che si viene ad aggiungere, e si cerca sul segmento oq un punto che divida questo segmento in altri due che stiano fra loro in rapporto inverso alle quantità delle fasi che occupano gli estremi: si viene così ad individuare, per esempio, il punto m il quale rappresenta la composizione totale delle due fasi o e q. Tirando la retta ml, e determinando il punto di incontro n_1 di tale retta con rp, le quantità delle fasi in equilibrio in quell'istante sono $\frac{l\,m}{n_1\,m}\,\frac{rn_1}{r\,p}$ di p, $\frac{l\,m}{n_1 m}\,\frac{n_1 p}{r\,p}$ di r, $\frac{n_1\,l}{n_1 m}\,\frac{om}{oq}$ di q, $\frac{n_1\,l}{n_1\,m}\,\frac{mq}{oq}$ di o, sempre chiamando 1 la quantità presa di l.

Col procedere della solidificazione il punto m si muoverà verso q, e quando lo avrà raggiunto sarà avvenuta la completa solidificazione del miscuglio, perchè, come risulta dalle relazioni scritte, la

quantità di *o* si sarà ridotta a zero, essendo diventato zero il numeratore del secondo rapporto che la determina.

Il cammino del liquido in questo caso è $l \, \delta \, b, o$, e quindi il miscuglio presenta separazione di un solo solido, di due e di tre, e termina di solidificare separando tre solidi.

Se invece il punto *l* fosse situato sopra uno dei segmenti *or*, *oq*, *op*, esso non presenterebbe separazione binaria, però la sua solidificazione terminerebbe egualmente con separazione ternaria. Per determinare in questo caso le quantità delle diverse fasi in equilibrio in ogni istante valgono ancora le relazioni scritte; vuol dire che per stabilire il punto *m*, invece di prendere a considerare il liquido *o* e la nuova fase che si viene a separare, siccome in questo caso di nuove fasi ve ne sono due, basta prenderne a considerare una sola, e individuare a questo modo la retta ruotante *m l*. La cristallizzazione termina al solito quando si è ridotta a zero la totale quantità di liquido esistente.

A differenza delle diverse specie di separazione ternaria incontrate trattando del tipo 1-1-1, in questo caso, dal liquido che viene solidificando, si depositano effettivamente i tre solidi *p*, *r* e *q*.

Nel caso si tratti di solidificazione di prima specie valgono in ogni istante, per le diverse quantità di solidi depositantisi, le relazioni scritte parlando di questa specie di solidificazione, e cioè le quantità dei solidi che si depositano sono sempre nello stesso rapporto, quindi in tale rapporto si trovano nella massa le quantità di solido depositatesi con separazione ternaria. Nel caso invece della solidificazione di seconda specie, pur depositandosi in ogni istante le fasi solide nel rapporto sopra detto, le quantità che effettivamente di tali solidi si trovano in equilibrio col liquido sono differenti, e sono date dalle relazioni indicate parlando di questa specie di solidificazione. Le quantità delle diverse fasi che in ogni istante sono in equilibrio col liquido sono perciò in questo caso ben differenti dalle quantità che in quell'istante si separano: mentre le prime, durante la separazione ternaria, vanno costantemente variando, le seconde rimangono costanti per tutta la durata della separazione, e ciò perchè nella solidificazione di seconda specie le fasi solide separatesi in antecedenza, insieme a quelle che vengono a separarsi in ogni istante e al liquido stesso, debbono formare un sistema costantemente in equilibrio; nella solidificazione

di prima specie. invece, i solidi separatisi in antecedenza rimangono come corpi di fondo assolutamente inerti.

Il solido di cristallizzazione sarà costituito, come sempre, da tre superficie. La superficie di liquido scenderà da B ad A e a C, e da questi al minimo binario; dal minimo binario poi essa si abbasserà ancora fino al punto di equilibrio invariante. In questo punto concorreranno al solito le tre ripiegature di essa superficie individuanti le linee di equilibrio univariante; qui però tutte e tre le linee si abbasseranno dalla loro origine fino al punto di equilibrio invariante.

La superficie di solido si abbasserà come quella di liquido da B ad A e a C, e da questi al minimo binario; da questo punto poi si abbasserà ancora verso l'interno del prisma, e la posizione più bassa l'occuperà il triangolo dei solidi che qui è orizzontale, come anche era orizzontale nei solidi di cristallizzazione descritti in antecedenza. Al triangolo dei solidi si vanno pure a raccordare, abbassandosi, le tre falde rigate della superficie di solido le quali sono limitate dalla linea di lacuna.

La superficie di lacuna — stante le ipotesi ammesse — non presenta in generale singolarità degne di nota.

La superficie di liquido e quella di solido, oltre ad avere in comune i punti di fusione dei tre componenti e il minimo binario, hanno anche in comune il punto invariante o il quale deve trovarsi nell'interno del triangolo dei solidi. Questa è la prima volta che riscontriamo tale proprietà nelle superficie, se nei casi precedenti si escludono i casi limiti in cui il punto invariante possa andare a cadere sui lati del triangolo dei solidi, oppure sui vertici di questo.

Non trattiamo dei casi in cui la lacuna composta di miscibilità presenti punti critici; solo notiamo che se essa si riduce ad una lacuna semplice ricadiamo nel caso analogo di questo stesso tipo illustrato nella seconda memoria.

Altri tipi.

Di questi tipi non parliamo singolarmente. Notiamo peró che, se si presentano le isoterme costituite da un sol ramo, possono aversi i casi trattati diffusamente parlando del primo tipo, e quei

casi di cui abbiamo tralasciato la deduzione per brevità; se invece le isoterme si presentano costituite di due rami, oltre ai casi precedenti possono aversi quei casi a cui abbiamo accennato nel tipo 1-1-2, quando si trattava dei caso analogo a quello illustrato nella precedente memoria con la fig. 2 [1], ed infine, se le superficie di fusione e di solidificazione presentano un minimo, oltre sempre ai casi del primo tipo, può aversi quello di cui si è detto diffusamente trattando del tipo 1-1-3. Tutto questo naturalmente si intende solo per quanto concerne i fenomeni di solidificazione riguardanti la lacuna di miscibilità.

Riassumendo adunque, se si presenta una lacuna composta di miscibilità nella quale si manifesta un solo triangolo di solidi, e se la lacuna si mantiene costantemente durante tutta la cristallizzazione, essa dà origine sempre ad un punto di equilibrio invariante. Questo punto può essere di tre specie:

a) un punto eutettico, ed allora un liquido pervenutovi deposita effettivamente le tre fasi solide. In esso punto concorrono tre curve di equilibrio univariante, le quali si abbassano tutte e tre fino ad esso.

Il punto eutettico trovasi sempre compreso nel triangolo dei solidi.

b) un punto di trasformazione di primo ordine ed allora un liquido pervenutovi reagisce con una fase solida separata in precedenza per dar luogo alle altre due fasi solide. In esso punto concorrono, abbassandosi ad esso, due curve di equilibrio univariante, e da esso parte, abbassandosi, una terza curva di equilibrio univariante.

Il punto di trasformazione di primo ordine trovasi sempre all'esterno del triangolo dei solidi, e deve trovarsi pure all'esterno dei tre angoli opposti al vertice degli angoli interni di tale triangolo.

c) un punto di trasformazione di secondo ordine, ed allora un liquido pervenutovi reagisce con le due fasi separatesi in precedenza per dar luogo alla terza fase. In esso punto concorre abbassandosi ad esso una sola curva di equilibrio univariante, e da esso si partono abbassandosi due curve di equilibrio univariante.

Il punto di trasformazione di secondo ordine trovasi sempre all'esterno del triangolo dei solidi, e deve trovarsi sempre com-

[1] Gazz. chim. ital., *41*, I, 480 (1911).

preso negli angoli opposti al vertice degli angoli interni del triangolo medesimo.

Le ourve di equilibrio univariaate alla loro volta possono dare origine ai tre oasi seguenti:

a) la curva si abbassa oon continuità da un estremo ad un altro, ed allora può giungere al punto invariante oppure può partire da esso:

b) la curva di equilibrio univariante presenta un minimo di temperatura, ed allora con uno dei suoi estremi si parte dal punto invariante;

c) la curva di equilibrio univariante presenta un massimo di temperatura. ed allora con uno dei suoi punti estremi giunge al punto invariante.

Noi abbiamo trattato sempre del primo caso. ed abbiamo lasciato allo studioso la trattazione degli altri due. Siccome questi ci serviranno per quanto saremo per dire nei casi limiti nei quali la laouna di miscibilità va ad interessare i lati del triangolo delle concentrazioni. li riteniamo per descritti.

Ss invece di presentarsi una sola lacuna composta se ne presentano due ben distinte. basta per ognuna di esse fare le considerazioni sopra esposte, senza che la presenza dell'altra apporti alcuna modificazione a quanto finora si è detto.

Se però queste lacune si vanno a toccare, allora risulta una unica lacuna più complessa. Tale lacuna può generarsi. al solito, o perchè le due lacune vanno a toccarsi reciprocamente in un loro punto limite, ed allora. come si è visto avanti, esse danno origine alla lacuna rappresentata nella fig. 4, oppure perchè una di esse col suo puato limite va a toccare l'altra in un punto che non è limite. ed allora si viene a generare una lacuna comprendente tre triangoli di solidi. Naturalmente questi tre triangoli sono fra loro raccordati da una falda rigata che partendosi da un loro lato va ad un lato di un altro dei tre triangoli dei solidi. Può invece darsi il caso che le due lacune vadano a toccarsi in due punti qualsiasi che non siano i punti limiti, ed allora si vengono a generare altri due triangoli dei solidi. di maniera che la lacuna viene ad avere in totale quattro triangoli dei solidi. Questi triangoli sono al solito raccordati fra loro da falde rigate.

Se oltre a queste due lacune composte immaginiamo ve ne siano altre. sia semplici che composte, le quali si vadano a toc-

care, si vede che si possono avere infinite combinazioni, e che si possono immaginare lacune comprendenti un qualsivoglia numero di triangoli dei solidi.

Il descrivere quindi una lacuna speciale non porterebbe alcun vantaggio, dato il grandissimo numero di casi possibili; però dopo lo studio da noi fatto possiamo dare delle regole le quali serviranno in ogni caso, in maniera che la discussione dell' andamento della cristallizzazione in presenza di lacune di miscibilità allo stato solido comprendenti fra loro qualsiasi numero di triangoli dei solidi può considerarsi completata qualora si tenga presente quanto appresso:

1° ad ogni falda rigata della superficie binodale corrisponde una ed una sola curva di equilibrio univariante lungo la quale avviene separazione binaria Tale curva può presentare al solito i tre casi:

a) la curva discende con continuità da un estremo all'altro;

b) la curva presenta un minimo di temperatura;

c) la curva presenta un massimo di temperatura.

Lungo queste curve durante la solidificazione può aversi in un dato istante effettivo deposito di due solidi, oppure uno di questi può reagire col liquido per dar luogo all'altra fase solida.

2° ad ogni triangolo di tre fasi corrisponde uno ed un solo punto di equilibrio invariante nel quale ha luogo separazione ternaria. In questo punto concorrono sempre tre curve di equilibrio univariante, ed esso può essere di tre specie:

a) un punto eutettico;

b) un punto di trasformazione di primo ordine;

c) un punto di trasformazione di secondo ordine.

Dalla posizione del punto nel triangolo delle concentrazioni relativamente al triangolo dei solidi si decide a quale delle tre specie appartiene il punto invariante [1].

[1] Facciamo notare che queste regole generali che abbiamo dedotte nel corso della nostra discussione per il caso di incompleta miscibilità limitata in un campo nel mezzo del triangolo delle concentrazioni, e che abbiamo qui riassunte, trovano perfetto riscontro in quelle che Schreinemakers ha enunciate nel terzo volume recentemente comparso degli Heterogene Gleichgewichte del Roozeboom (Vieweg e Sohn. Braunschweig, Marzo 1911) per il caso in cui i tre componenti siano completamente immiscibili allo stato solido.

(Durante la stampa).

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

I fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari.

IV. Casi limiti di lacuna di miscibilità.

Memoria di N. PARRAVANO e G. SIROVICH

In questa memoria tratteremo dei casi limiti di lacuna di miscibilità. ossia dei casi che si originano quando le diverse lacune che abbiamo visto [1] si possono presentare vanno ad interessare i lati del triangolo delle concentrazioni.

Troppo lunga sarebbe la discussione di tutti gl'innumerevoli casi possibili. Noi non intraprenderemo perciò un vero e proprio studio sistematico di questi, ma invece, seguendo l'ordine che abbiamo mantenuto nelle memorie precedenti, mostreremo come dalle considerazioni che abbiamo esposte si possano dedurre i casi che i diversi autori hanno trattato sia teoricamente che sperimentalmente.

Non ci occuperemo mai dei fenomeni che possono aversi nei campi non interessati dalla lacuna, o che non abbiano attinenza con essa, perchè già ne ha trattato ampiamente Schreinemakers. e ce ne siamo occupati anche noi per quanto la cosa poteva interessarci.

Ciò premesso, incominciamo con l'esporre i casi più semplici per dedurre poi i più complessi.

Tipo 1.

In un sistema ternario si presenta una lacuna di miscibilità che interessa un solo sistema binario.

Trattiamo solo del caso in cui la lacuna di miscibilità sia una lacuna semplice — se si presentasse una lacuna composta basterebbe generalizzare quanto stiamo per dire tenendo presenti le considerazioni fatte nella terza memoria. — La lacuna semplice dovrà allora presentarsi come in fig. 1.

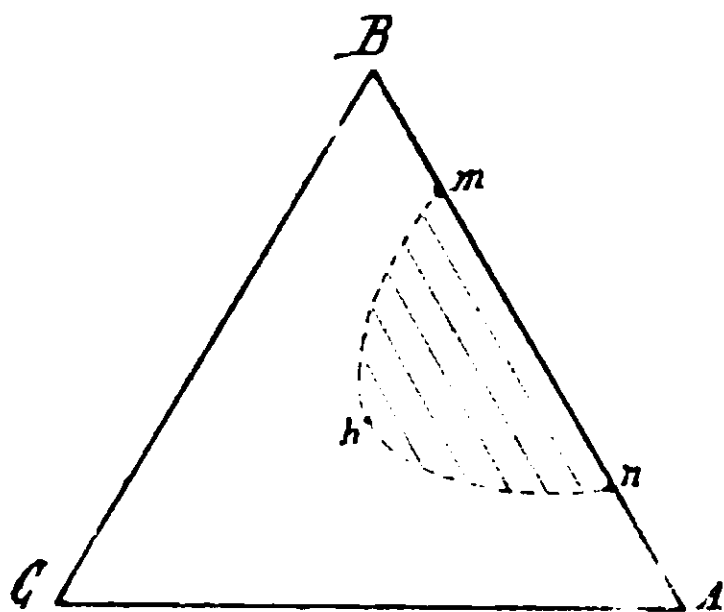
I punti m ed n indicano i due cristalli misti in cui si scindono tutti i miscugli binari la composizione dei quali è compresa nel segmento mn; ciò vuol dire che tali punti nel sistema ternario debbono essere punti coniugati della linea binodale, e quindi la retta di coniugazione che unisce i valori del loro potenziale di so-

[1] Gazz. chim. ital., *41*, I, 417, 478, 569 (1911).

lido deve essere compresa nel piano ζ (AB). Dai punti m' ed n' partono quindi i due rami della linea binodale che si vanno a raccordare nel punto limite k'.

La lacuna viene così ad essere tagliata dal piano ζ (AB), ed una parte di essa si dovrebbe svolgere al di fuori del triangolo delle concentrazioni. Tale parte non ha nessun significato per quel che riguarda i fenomeni di solidificazione ed i fenomeni di equilibrio che stiamo studiando, e perciò la trascureremo.

Il piano ζ (AB), dovendo contenere la retta di coniugazione che determina le due fasi costituenti i cristalli misti binari in equilibrio, è uno dei piani di proiezione delle generatrici della superficie binodale sul piano delle concentrazioni. Nel detto piano si trovano le due curve ζ_l (AB) e ζ_s (AB) che sono ivi tracciate dalle intersezioni delle rispettive due superficie ζ_l e ζ_s con lo stesso piano.

FIG. 1.

Mentre che finora tali curve di intersezione delle superficie ζ con i piani individuanti le faccie del prisma concentrazione-potenziale erano costantemente concave e volgevano la loro concavità verso l'alto, ora la curva ζ_s (AB) non si presenta costantemente tale, ed ammette una tangente che la tocca in due punti, i punti m' ed n', mentre la curva ζ_l continua ad essere in ogni punto concava.

Nel sistema binario AB possono ora verificarsi tutti i casi indicati da Eggink [1], e per essi rimandiamo alla trattazione di questo autore. Noi vogliamo studiare invece come vengono modificate dal dimezzamento, per così dire, della lacuna di miscibilità a mezzo del piano ζ (AB) le considerazioni svolte in precedenza al riguardo dei fenomeni di solidificazione nel sistema ternario.

La superficie binodale, per quanto si è detto, resta anche essa tagliata dal piano ζ (AB), e tale piano la taglia lungo una sua generatrice: la generatrice m' n'. Dei due piani limiti visti avanti non ne rimane che uno, il piano limite per k'.

[1] Zeit. für Phys. Ch. *64*, **449**, (**1908**).

Partiamo sempre da una temperatura tanto bassa che non siano possibili altro che miscugli solidi, e cedendo calore facciamo elevare la temperatura. Giunge un momento in cui le due superficie vanno a toccarsi, dopo di che compare la zona di miscugli eterogenei limitata da una parte dalla linea di liquido e dall'altra dalla linea di solido.

Supponiamo per ora che il primo contatto fra le superficie ζ avvenga al di fuori della zona occupata dalla lacuna di miscibilità, e supponiamo che questa, pur variando di posizione e di grandezza, si mantenga costantemente finchè la superficie ζ_l sia completamente passata al disotto della superficie ζ_s. Quest'ultima ipotesi ammettiamo che si verifichi sempre nei diversi tipi che tratteremo in seguito.

Tralasceremo per brevità di trattare dei casi in cui la lacuna si riduca ad uu punto — il punto critico — essendo questi di grande semplicità.

La linea di solido quindi che svolgesi al di fuori della zona occupata dalla lacuna va via via, per innalzamento della temperatura, ad avvicinarsi alla linea binodale fino a toccarla in un punto.

Se questo punto è il punto limite, ciò implica che il primo contatto fra la superficie ζ_l e la superficie binodale avvenga nell'unico piano limite rimasto; se invece è un altro punto, per questo deve passare la retta di coniugazione che è toccata dalla superficie ζ_l. Nel primo caso, con ulteriore innalzamento di temperatura, si viene a generare un triangolo di tre fasi il quale volge il lato di solido al lato del triangolo delle concentrazioni rappresentante il sistema binario nel quale si manifesta la lacuna di miscibilità; nel secondo caso invece si vengono a generare due triangoli di tre fasi volgentisi fra loro il vertice di liquido, dei quali quindi uno si muove allontanandosi dal lato del triangolo delle concentrazioni rappresentante il sistema binario in cui si trova la lacuna di miscibilità, e l'altro, volgendo a questo sistema il lato di solido, si muove incontro ad esso.

La curva di equilibrio monovariante potrà nel primo caso avere la tangente costantemente compresa nel lato di solido del triangolo di tre fasi dal cui vertice di liquido essa è descritta; mentre nel secondo caso, almeno nelle vicinanze del punto che

rappresenta nel triangolo delle concentrazioni la proiezione del punto di primo contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale ed in questo stesso punto, dovrà presentare la tangente non compresa nel lato di solido del relativo triangolo di tre fasi Il punto in parola. come sappiamo, sarà un minimo di temperatura.

Il triangolo di tre fasi che abbiamo visto generarsi sia nell'uno che nell'altro caso, e che volge il lato di solido al sistema binario con lacuna, va a mano a mano avvicinandosi al lato che rappresenta questo sistema, finchè va a toccare questo lato. Siccome in questo caso i solidi *m* ed *n* sono le ultime due fasi solide di possibile coesistenza con un liquido, ciò significa che il liquido con esse in equilibrio deve solidificare completamente separando queste due fasi; ma esse due fasi sono solidi di composizione binaria, ragione per cui anche il liquido con esse in equilibrio deve essere di composizione binaria. Ciò implica dunque che, nello stesso tempo in cui vanno a coincidere con i punti *m* ed *n*, i due vertici di solido del triangolo di tre fasi, che va ad avvicinarsi al lato del triangolo delle concentrazioni rappresentante il sistema binario in cui si presenta la lacuna di miscibilità, anche il vertice di liquido dello stesso triangolo vada a coincidere con lo stesso lato del triangolo delle concentrazioni.

Ma questo lato abbiamo detto che per noi non rappresenta altro che la proiezione di una delle generatrici della superficie binodale, e quindi su di esso debbono presentarsi i fenomeni di solidificazione che abbiamo visto manifestarsi nelle generatrici passanti per i punti di massimo di temperatura delle linee di equilibrio univariante. In maniera che, se il vertice di liquido va a cadere al di fuori del segmento compreso fra i punti m ed *n*, il sistema binario *A B* presenta un punto di trasformazione; se invece esso va a cadere entro il segmento *m n*. il sistema binario presenta un punto eutettico analogamente a quanto abbiamo osservato nel terzo caso del tipo 1-1-1 (¹) e nel caso del tipo 1-1-2 (²) illustrato con la fig. 2. Nel primo di questi casi la tangente alla linea di equilibrio univariante descritta dal vertice di liquido nei pressi del suo punto di contatto con il lato *A B* deve — analogamente a quanto abbiamo già visto

(¹) Vedi Gazz. chim. ital., *41*. I, 451 (1911).
(²) Vedi id. id. *41*, 1, 480 (1911).

— trovarsi al di fuori del lato di solido del triangolo di tre fasi di cui il vertice di liquido la descrive; nel secondo invece dev'essere compresa in questo lato.

Se si ha un punto di trasformazione nel sistema binario. ciò implica si debba essere di già formata nel sistema *A B* una corrispondenza solido-liquido dalla parte del segmento ***m n*** sulla quale poi andrà a cadere il vertice di liquido del triangolo di tre fasi. e ciò perchè il vertice stesso di liquido, come sappiamo, deve far parte della linea di liquido. Se invece il sistema binario presenta un eutettico, questa corrispondenza non è necessario sia di già avvenuta, perchè la linea di liquido va a toccare il lato *A B* nello stesso tempo in cui il vertice di liquido si porta su *A B*.

Finora abbiamo supposto che il primo contatto fra la ζ_1 e la ζ_s avvenga al di fuori della zona di questa che è compresa nella linea binodale; se invece questo primo contatto avviene in tale zona, allora, dopo il primo contatto della superficie ζ_1 con una generatrice della superficie binodale — contatto che viene ad originare un minimo — prendono origine due triangoli di tre fasi i quali si volgono fra loro il vertice di liquido, e uno volge il suo lato di solido al punto limite della linea binodale e l'altro al lato del triangolo delle concentrazioni.

Quest'ultimo può dare luogo ai due casi distinti visti innanzi, ossia può portare a coincidere il vertice di liquido col lato *A B* (fig. 1) in un punto al di fuori del segmento ***m n*** o nell'interno di questo, dando origine così o ad un punto di trasformazione o ad un punto eutettico nel sistema binario.

Nel primo caso la tangente al cammino dei vertice di liquido. che almeno nei pressi del minimo doveva essere compresa nel relativo lato di solido. deve poi portarsi all'esterno di questo; nel secondo invece può essere costantemente compresa nel lato di solido stesso.

Il triangolo volgente il lato di solido al punto limite. sia che abbia avuto origine per il contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale al di fuori della linea binodale. sia che abbia avuto origine per il contatto nell'interno di questa. scompare perchè i vertici di solido vanno a coincidere nel punto limite della linea binodale.

Non curandoci dunque dei fenomeni che possono aversi nella solidificazione primaria con separazione di un solo solido, si vede che la linea di equilibrio univariante scende in ogni caso dal punto di trasformazione o dal punto eutettico binario verso l'interno del prisma fino al suo termine o fino ad un minimo, dove può aversi — come si è visto in precedenza — o trasformazione o deposito effettivo di due solidi; la linea di equilibrio univariante poi risale fino al suo termine che sempre trovasi sul piano orizzontale passante per il punto limite della linea di lacuna.

Per quanto riguarda i fenomeni di solidificazione sia di prima che di seconda specie rimandiamo alle precedenti memorie, tenendo però presenti le osservazioni che abbiamo fatte.

In quanto abbiamo detto precedentemente abbiamo implicitamente escluso che il contatto della ζ_1 con la superficie binodale possa avvenire sulla generatrice di questa che trovasi sulla faccia del prisma concentrazione-potenziale rappresentante il sistema ove si manifesta la lacuna di miscibilità. Se ora invece facciamo l'ipotesi che tale contatto abbia luogo precisamente sopra questa speciale generatrice, allora il minimo deve manifestarsi proprio in questo punto, ossia la linea di equilibrio univariante si parte dal punto di trasformazione binaria — se il contatto fra le due superficie avviene all'esterno della linea binodale — e si innalza da questo punto verso l'interno del prisma.

In questo caso, data la speciale posizione della generatrice della superficie binodale sulla quale avviene il contatto con la superficie ζ_1, si viene a generare un solo triangolo di tre fasi il quale volge il suo lato di solido al punto limite della linea binodale e sparisce quando i suoi vertici di solido vanno a coincidere nel punto limite della linea binodale stessa. Può però darsi il caso che un secondo triangolo di tre fasi il quale abbia avuto origine dal punto limite di questa linea si muova incontro ad esso, e con esso dia origine, nella linea di equilibrio monovariante, ad un massimo di temperatura. In questo massimo si può avere trasformazione oppure effettivo deposito di due solidi, a seconda che i due vertici di liquido vanno a cadere sulla retta determinata dalla coincidenza dei due lati di solido o al di fuori del segmento individuato dai vertici di solido oppure dentro questo segmento.

Anche in questo caso, come del resto faremo generalmente in seguito, non ci intratteniamo a descrivere i fenomeni di solidificazione ed il solido di cristallizzazione. Solo, riassumendo, notiamo che la linea di equilibrio univariante che si parte dal punto di trasformazione del sistema binario internandosi nel prisma si innalza fino al suo termine, oppure fino ad un massimo ove può presentare al solito i due casi di trasformazione o di effettivo deposito di due solidi, per poi di nuovo abbassarsi fino al suo termine.

In questo tipo rientra il sistema *Fe-Ni-Cu* studiato da Vogel [1].

Tipo 2.

In un sistema ternario due sistemi binari presentano una lacuna di miscibilità, mentre il terzo presenta una serie continua di cristalli misti.

Questo caso può aversi quando nel sistema ternario si presentino due lacune di miscibilità, le quali, ciascuna per conto proprio, vadano ad interessare un sistema binario. In questo caso basta per ogni lacuna ripetere quanto si è detto precedentemente, e combinare assieme i diversi casi possibili.

A noi però importa, invece di trattare questo caso, parlare di quello in cui una sola lacuna di miscibilità vada ad interessare entrambi i sistemi binari nei quali si presenta la lacuna.

Questo caso può generarsi dal primo quando si immagini che le due lacune di miscibilità del sistema ternario interessanti ciascuna un sistema binario vadano a toccarsi reciprocamente nel loro punto limite e quindi a compenetrarsi.

L'unica lacuna di miscibilità del sistema ternario supponiamo sempre sia una lacuna semplice, e ciò perchè non presenta alcuna difficoltà la trattazione del caso in cui la lacuna sia composta quando si applichino le considerazioni che staremo per fare assieme alle osservazioni esposte nella terza memoria.

Per il secondo sistema binario che qui si presenta con lacuna di miscibilità devesi ripetere quanto si è detto precedentemente per il primo al riguardo del significato speciale che il lato del triangolo delle concentrazioni che lo rappresenta viene ad assu-

(1) Zeit. Anorg. Ch., *67*, 1. (1910).

mere rispetto alle rette di coniugazione della lacuna di miscibilità del sistema ternario.

La lacuna di miscibilità prende l'aspetto segnato in fig. 2 se si suppone che i due sistemi binari nei quali si presenta la lacuna siano i sistemi *AB* e *BC*.

Per continuare nell'ordine seguito nel primo tipo supponiamo per ora che il primo contatto fra le superficie ζ avvenga con innalzamento di temperatura al di fuori della parte della superficie ζ_s che è compresa nella linea binodale, e che la linea di solido che così viene a generarsi vada a toccare la linea binodale in un punto il quale non si trovi sui lati del triangolo delle concentrazioni.

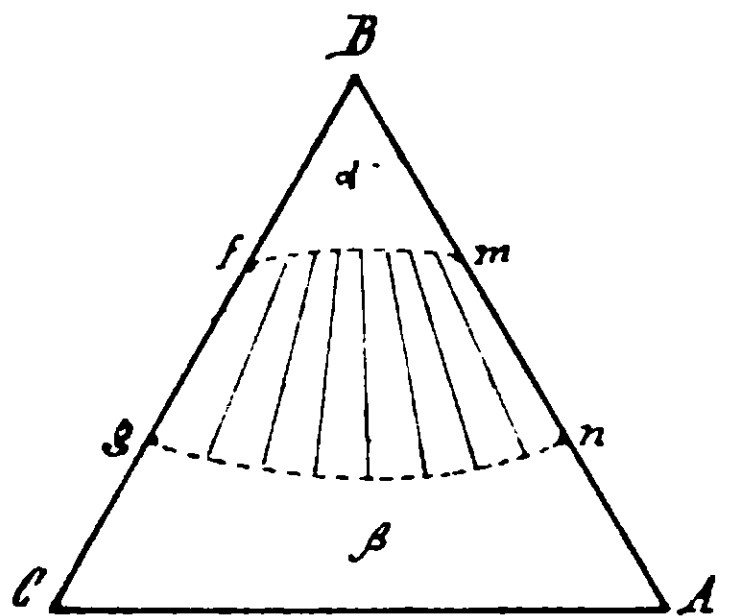



Fig. 2.

In questo caso, siccome evidentemente la linea binodale non presenta alcun punto limite essendo stata tagliata, per così dire, dai due piani ζ (AB), ζ (BC) in modo da lasciare al di fuori questi punti limiti, la linea di solido dovrà necessariamente toccare la linea binodale in un altro punto qualsiasi, venendo perciò a generare nella linea di equilibrio univariante un minimo.

Da questo primo contatto della linea di solido con la linea binodale, e dal conseguente contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale, vengono a generarsi, per aumento di temperatura, due triangoli di tre fasi i quali, volgendosi fra loro il vertice di liquido, si avvicinano ciascuno ad un lato del triangolo delle concentrazioni che rappresenta un sistema binario nel quale si presenta la lacuna di miscibilità.

Ognuno di questi triangoli a sua volta, per quanto abbiamo detto parlando del primo tipo, scompare perchè porta a coincidere il suo lato di solido col rispettivo lato del triangolo delle concentrazioni nello stesso momento in cui il suo vertice di liquido va a cadere sullo stesso lato del triangolo delle concentrazioni.

Questi lati quindi debbono considerarsi quali rette di coniugazione su cui ha luogo l'ultimo contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale, e come tali debbono presentare i fenomeni di solidificazione inerenti alle rette di coniugazione sulle quali si

presenta un massimo di temperatura sulla curva di equilibrio univariante.

I liquidi che pervengono sul punto di massimo, come sappiamo, possono dar luogo a trasformazione o ad effettivo deposito di due fasi, e possono quindi individuare l'eutettico dei sistemi binari.

Siccome nel minimo che qui necessariamente si presenta sulla curva di equilibrio monovariante devesi avere trasformazione e non deposito effettivo, perchè esso trovasi al di fuori dei punti che rappresentano le fasi solide in equilibrio, vuol dire che, se uno o tutti e due i sistemi binari presentano un eutettico, la tangente alla curva di equilibrio univariante che nei pressi del minimo doveva essere all'esterno del lato di solido dei triangoli di tre fasi, nelle vicinanze invece dell'eutettico deve venire a cadere nell'interno del lato di solido e quindi del segmento limitato dalle composizioni dei due cristalli misti binari in equilibrio.

Se invece di aversi il primo contatto delle superficie ζ al di fuori della zona della superficie ζ_s compresa nella linea di lacuna, esso ha luogo nell'interno di questa, ma sempre non sulle faccie del prisma concentrazione - potenziale, allora il primo contatto avviene nella parte di superficie binodale che pure è compresa nella linea binodale. Dopo questo primo contatto vengono al solito ad originarsi due triangoli di tre fasi che, volgendo il lato di solido ai lati del triangolo delle concentrazioni rappresentanti i sistemi binari ove si presenta la lacuna di miscibilità, vanno ad avvicinarsi a questi, potendo così dar luogo ai casi di trasformazione o di eutettico nei sistemi binari.

Unica differenza quindi fra questo e il caso precedente è che nei pressi del minimo e nel minimo stesso si deve avere deposito effettivo di due fasi solide distinte.

Supponiamo ora che il primo contatto delle superficie ζ abbia luogo in uno dei piani delimitanti il prisma e che rappresenta uno dei sistemi binari con lacuna. In entrambi questi piani la curva ζ_s (AB) non si presenta costantemente concava, ma in una certa parte, dove si ha la lacuna di miscibilità, ammette una tangente che la tocca in due punti.

Il primo contatto quindi delle due superficie ζ può aver luogo o nella parte concava delle rispettive linee ζ, o nella parte di quella generatrice della superficie binodale compresa nel piano limite in

cui si ammette abbia luogo il primo contatto delle superficie ζ, la quale trovasi nell'interno della linea binodale.

Nel primo caso il sistema binario presenta un punto di trasformazione, nei secondo un eutettico.

Per ulteriore aumento della temperatura, analogamente a quanto si è visto nel primo tipo, si viene a generare un triangolo di tre fasi che volge al lato del triangolo delle concentrazioni, da cui ha preso origine, il suo vertice di liquido, e quindi, in questo caso, volge il suo lato di solido all'altro lato dei triangolo delle concentrazioni in cui si presenta pure la lacuna.

Seguitando ad elevarsi la temperatura, questo triangolo va avvicinandosi a quest'ultimo lato del triangolo delle concentrazioni finchè porta a coincidere con esso il suo lato di solido nello stesso tempo che il vertice di liquido viene a cadere su di esso portandosi, a seconda dei casi, all'esterno oppure nell'interno del segmento delimitato dalle fasi solide che si trovano con esso liquido in equilibrio. Perciò, al solito, si può avere o un punto di trasformazione o un punto eutettico

La curva di equilibrio monovariante che prende origine o dal punto di trasformazione o dal punto eutettico di un sistema binario scende con continuità fino al punto di trasformazione o fino al punto eutettico dell'altro sistema binario.

In questi due sistemi binari si avranno perciò i fenomeni di separazione binaria di cui abbiamo parlato quando si trattava di un massimo e di un minimo sulla curva di equilibrio monovariante.

Un ultimo caso può aversi in questo tipo quando, dopo un primo contatto della superficie ζ lungo le curve ζ di un sistema binario in cui si presenta lacuna allo stato solido, ha luogo un secondo contatto fra le stesse superficie lungo le altre due curve ζ del secondo sistema binario in cui si ha pure lacuna.

In questo caso si originano due triangoli di tre fasi, i quali, volgendo il vertice di liquido al rispettivo lato da cui hanno preso origine, per aumento della temperatura vanno avvicinandosi finchè il lato di solido, che fra loro si volgono, va a coincidere nello stesso tempo che i vertici di liquido si portano su di un punto della retta individuata dai solidi coniugati.

Al solito il vertice di liquido può cadere o al di fuori del segmento delimitato dai solidi in equilibrio. o su questo, dando origine così o a trasformazione o a separazione eutettica.

In questo caso la curva di equilibrio monovariante ammette un massimo di temperatura.

Per quel che riguarda i fenomeni di solidificazione, sia di prima che di seconda specie, rimandiamo alle due prime memorie. tenendo naturalmente presenti le speciali osservazioni qui fatte circa la forma che può assumere la linea di equilibrio monovariante, e conseguentemente la parte rigata della superficie di solido e la superficie di lacuna.

Facciamo osservare che in questo tipo incontriamo per la prima volta due campi ben distinti di cristalli misti nel triangolo delle concentrazioni. Percio in questi due campi, α e β della fig. 2ª possono presentarsi cristalli non isomorfi, cioè i cristalli del campo α possono cristallizzare in una forma diversa da quella dei cristalli del campo β.

A questo tipo appartiene il sistema Na_2SO_4 - Na_2WO_4 - Na_2MoO_4 studiato da Bocke [1].

Tipo 3.

In un sistema ternario tutti e tre i sistemi binari componenti presentano una lacuna di miscibilità.

Allo stesso modo del secondo tipo. anche questo può aversi quando nel sistema ternario si presentano tre lacune di miscibilità, ciascuna delle quali vada ad interessare uno solo dei sistemi binari componenti.

Basta allora per ogni lacuna ripetere quanto si è detto per la lacuna trattata nel primo tipo senza che la presenza delle altri apporti alcuna modificazione alle deduzioni esposte.

Può però aversi questo stesso tipo quando una sola lacuna va ad interessare due dei sistemi binari, presentandosi quindi simile a quella descritta nel secondo tipo, mentre un'altra lacuna del tutto indipendente e simile a quella del primo tipo va ad interessare il terzo sistema binario.

Se questa seconda lacuna va a toccare la prima e penetra

[1] Zeit. Anorg. Ch., *50*, 355 (1906).

quindi in essa, per quel che si è detto nella terza memoria deve venirsi a generare una lacuna composta comprendente almeno un triangolo di solidi. E ciò perchè il contatto fra le due lacune deve aver luogo in un punto della linea binodale della lacuna interessante due dei sistemi binari componenti, il quale non può essere punto limite, perchè la lacuna non ha punti limiti.

Discuteremo di questo tipo precisamente ammettendo che nel sistema ternario si presenti una lacuna composta, la quale, a mezzo delle sue tre falde rigate, vada rispettivamente ad interessare i tre sistemi binari componenti.

Questa lacuna prende l'aspetto segnato nella fig. 3. Essa non presenta punti limiti essendo stata tagliata nelle tre falde rigate rispettivamente dai tre piani ζ (AB) ζ (BC), e ζ (AC), in modo da lasciare al di fuori questi punti.

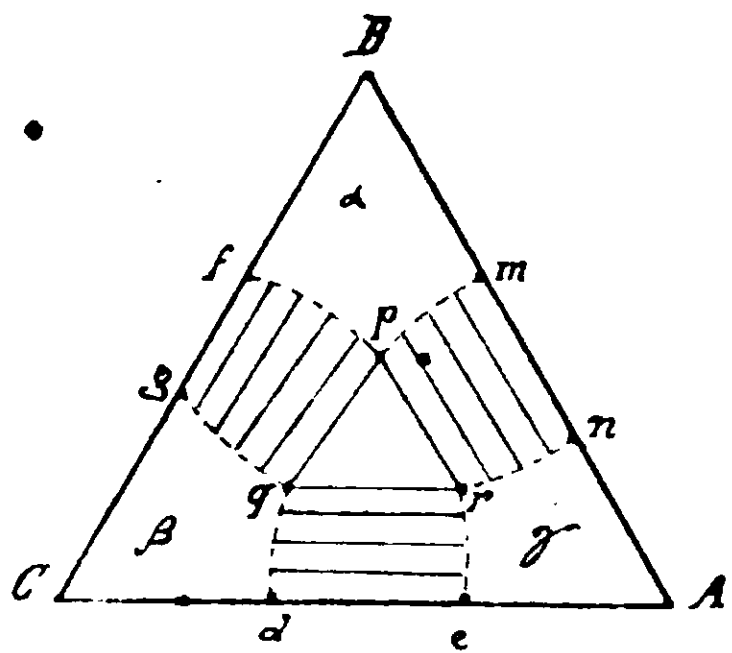



FIG. 3.

Ogni faccia del prisma concentrazione-potenziale contiene una generatrice di una delle tre falde della superficie binodale, in maniera che per essa e per ogni lato del triangolo delle concentrazioni si deve ripetere quel che si è detto per la faccia del prisma ed il lato del triangolo delle concentrazioni ove si presentava la lacuna di miscibilità nel primo tipo.

Non faremo qui la discussione completa perchè, dopo quanto abbiamo esposto, essa ci sembra superflua.

Solo notiamo che la trattazione può farsi facilmente quando si tenga presente la nostra terza memoria, e si pensi che le curve di equilibrio monovariante, invece di prendere origine da un punto corrispondente al punto limite della linea di lacuna, debbono partire dai lati del triangolo delle concentrazioni, e quindi da un punto di una retta di coniugazione della superficie binodale, in maniera che possono aversi tutti i vari fenomeni che in tal caso possono presentarsi.

Per quel che riguarda il punto di equilibrio invariante, e le linee di equilibrio univariante che in questo tipo debbono presentarsi, valgono le regole indicate alla fine della nostra terza memoria.

Facciamo osservare anche che qui possono aversi tutte e tre le specie di punti di equilibrio invariante.

Siccome i campi in cui si hanno cristalli misti omogenei sono perfettamente distinti, come si vede nella fig. 3, questi cristalli possono avere forme diverse a seconda che appartengono al campo α, o al β, o al γ.

Rientra in questo tipo il sistema *Pb-Cd-Hg* studiato da Jänecke. (1)

Tipo 4.

In un sistema ternario uno dei sistemi binari componenti non presenta cristalli misti, e ognuno degli altri due dà una serie continua di cristalli misti omogenei.

I fenomeni che qui possono presentarsi si deducono da quanto si è detto per il primo tipo, quando si immagini la lacuna di miscibilità nei sistema binario estesa a tutto il campo delle concentrazioni, e cioè si immagini che il punto *m* della fig. 1 vada a cadere in *B*, e il punto *n* in *A*.

In questo caso è evidente che il vertice di liquido del triangolo di tre fasi, sia nel caso che esso triangolo prenda origine dal lato *AB*, sia che esso si porti su questo lato quando va a scomparire, deve sempre trovarsi fra i punti che determinano il segmento individuante la lacuna di miscibilità del sistema binario, e perciò deve qui sempre aversi un eutettico.

Un punto di trasformazione non può quindi mai comparire

Tipo 5.

In un sistema ternario, due dei sistemi binari componenti non presentano cristalli misti, e nel terzo si ha una serie continua di cristalli misti omogenei.

Questo tipo, analogamente al secondo, può presentarsi o quando due lacune indipendenti vadano ad interessare i due sistemi binari ove non si hanno cristalli misti ed esse siano così ampie da estendersi fino ai componenti stessi, oppure quando una sola lacuna vada ad interessare tutti e due i sistemi senza cristalli misti, ed essa sia tanto estesa da giungere sino ai componenti. In questo

(1) Zeit. Phys. Ch., *73*, 328 (1910).

caso, della parte concava della superficie ζ_s nulla ne rimane. ed al di sopra del triangolo delle concentrazioni si estende completamente la superficie binodale.

Riferendoci alla fig. 2 si vede che, quando questo succede, i punti *f* ed *m* debbono andare a coincidere nel vertice *B*, e quindi la linea *fm* deve anche essa ridursi ad un punto, il punto *B*. D'altra parte i punti *g* ed *n* debbono andare rispettivamente a coincidere con i punti *C* ed *A*, in maniera che l'intera linea *gn* viene a coincidere con il lato *CA*: la corrispondenza solido-solido ha allora luogo fra il componente *B* e un cristallo misto binario della serie *CA*. La superficie binodale prende l'aspetto di un cono il cui vertice trovasi sulla verticale per *B*, e la direttrice è la curva ζ_s del piano ζ (*A C*).

In questo caso nei sistemi binari non si possono avere punti di trasformazione, ma sempre eutettici, e lungo la curva di equilibrio univariante si avrà sempre effettivo deposito di due solidi.

L'ampia trattazione di questo caso è stata fatta da Schreinemakers (¹) e da Sahmen e Vegesack (²). Noi perciò rimandiamo senz'altro ai loro lavori.

Tipo 6.

In un sistema ternario, due dei sistemi binari componenti non presentano cristalli misti, e nel terzo si ha una lacuna di miscibilità.

Questo tipo prende origine dal tipo 3 quando si immagini che nella fig. 3 i punti *f*,*p*, ed *m* si portino assieme alle linee *fp* e *pm* a coincidere in *B*, il punto *g* vada a coincidere con *C*, il punto *q* con *d* e quindi *gq* con *Cd*, *r* con *e*. con che il lato *qr* si porta sopra *de*, e la linea *rn* col segmento *eA* portando a coincidere il punto *n* con *A*.

La superficie ζ_s è ridotta al solito alla superficie binodale che in questo caso si presenta con il triangolo dei solidi raccordato da due falde coniche, una da una parte e una da un'altra del vertice che trovasi sulla verticale per *B*.

Anche di questo tipo hanno trattato ampiamente Schreinemakers, e Sahmen e Vegesack (loc. cit.). e noi perciò rimandiamo alle loro consi-

(¹) Zeit. Phys. Ch., *50* 169 (1905); id., *51*, 547 (1905).
(²) Zeit. Phys. Ch., *59*, 267 (1907).

derazioni. Solo notiamo che, siccome il triangolo dei solidi che qu si presenta ha un suo vertice su di un vertice del triangolo delle concentrazioni, e un suo lato sul lato del triangolo delle concentrazioni che si oppone al vertice in parola, essendo così i campi nei quali potrebbe aversi un punto di trasformazione di secondo ordine tutti all'esterno dei triangolo delle concentrazioni, questa specie di punto non può qui aversi.

Delle tre specie di equilibrio invariante ne sono quindi possibili solo due.

Il sistema *Pb-Cd-Bi* studiato da Barlow appartiene a questo tipo (¹).

Tipo 7.

In un sistema ternario tutti e tre i sistemi binari componenti non presentano cristalli misti.

I fenomeni di solidificazione che qui si presentano si deducono da quelli che debbono aversi nel tipo immediatamente precedente, quando si faccia l'ipotesi che la lacuna di miscibilità nel terzo sistema binario si estenda fino a comprendere l'intero sistema stesso. Allora delle falde coniche che comprendevano il triangolo dei solidi non ne rimane più nulla, e i tre vertici del triangolo dei solidi vengono a coincidere con i tre vertici del triangolo delle concentrazioni. La superficie ζ_s si riduce così completamente ad un solo triangolo dei solidi individuato dalle intersezioni delle faccie del prisma col piano dei solidi, il quale trovasi al di sopra del triangolo delle concentrazioni.

Qui dunque non si può avere che una specie di punto invariante, l'eutettico.

Di questo tipo si sono occupati Roozeboom (²) e Sahmen e Vegesack, (³) e noi rimandiamo alla loro trattazione. Solo vogliamo aggiungere alcune osservazioni, non perchè di esse ci sia bisogno ad illustrare maggiormente questo tipo, non essendoci nulla da dire in più di quel che hanno detto gli autori sopraindicati, ma perchè quel che diremo ci servirà a meglio chiarire la trattazione dei tipi successivi.

(¹) Zeit. Anorg. Ch., *70*, 178 (1911).
(²) Zeit. Phys. Ch., *12*, 359 (1893).
(³) Loc. cit.

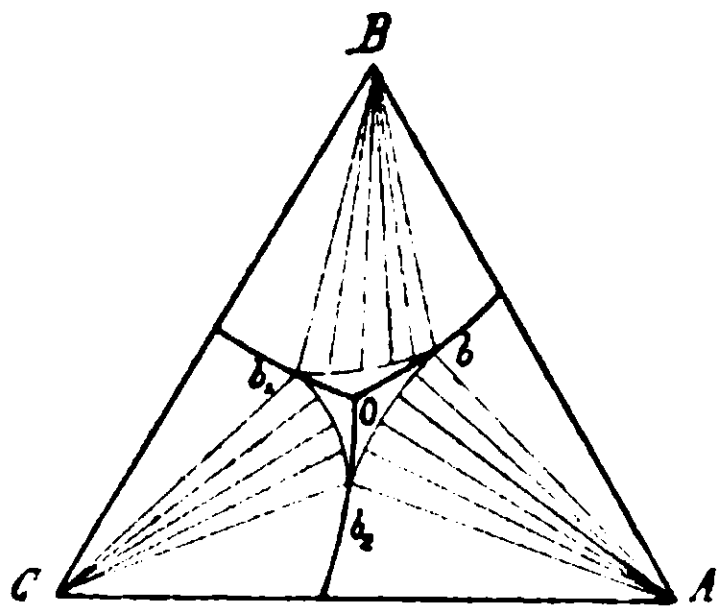
Partiamo al solito da una temperatura tanto bassa che non siano possibili altro che miscugli solidi. La superficie ζ_1 trovasi allora completamente al di sopra del piano dei solidi.

Con innalzamento di temperatura la superficie ζ_1 va avvicinandosi al piano dei solidi finchè giunge un momento in cui lo tocca. La proiezione di questo punto di contatto sul piano delle concentrazioni si comprende che solo come caso speciale si può trovare o su di un lato o su di un vertice del triangolo delle concentrazioni stesse. Dal momento in cui è avvenuto il primo contatto. per successivo aumento della temperatura, la superficie ζ_1 penetra al di sotto del piano dei solidi, ed allora possono tirarsi tre piani, i quali. passando ancora per i punti individuanti il potenziale dei componenti, toccano la superficie ζ in tre punti, venendo così a determinare tre triangoli di tre fasi. Questi piani sono fra loro raccordati da tre falde di una superficie di regola, le quali, nel caso speciale di cui si tratta, essendo sempre le fasi solide in possibile equilibrio con tutti i liquidi i soli tre componenti puri. debbono essere tre falde coniche di cui i vertici debbono trovarsi nei punti individuanti rispettivamente il potenziale allo stato solido dei tre componenti.

Le isoterme si presentano allora sul triangolo delle concentrazioni come vedesi in fig. 4.

Fig. 4.

I vertici di liquido b, b_1, b_2. i quali hanno preso origine dal punto o e che percorrono le linee di equilibrio univariante, ad una certa temperatura, prima l'uno e successivamente gli altri vanno a cadere sul rispettivo lato di solido, che in questo caso coincide con uno dei lati del triangolo delle concentrazioni. Le temperature a cui questo succede sono le tre temperature eutettiche binarie.

Quando tutti i triangoli di tre fasi sono scomparsi, l'isoterma di liquido si è ridotta a tre rami attornianti ciascuno un vertice del triangolo, in maniera che la superficie di regola trovasi costituita di tre falde coniche, i cui vertici al solito coincidono con i punti che rappresentano il potenziale allo stato solido dei tre componenti.

Con ulteriore innalzamento della temperatura i tre rami della isoterma di liquido vanno successivamente a perdersi nei vertici del triangolo dei solidi da essi attorniato.

Il decorso della cristallizzazione di un miscuglio qualunque si può dedurre dalle considerazioni esposte in precedenza.

Questo è il tipo di cui è stato studiato il maggior numero di esempi (1).

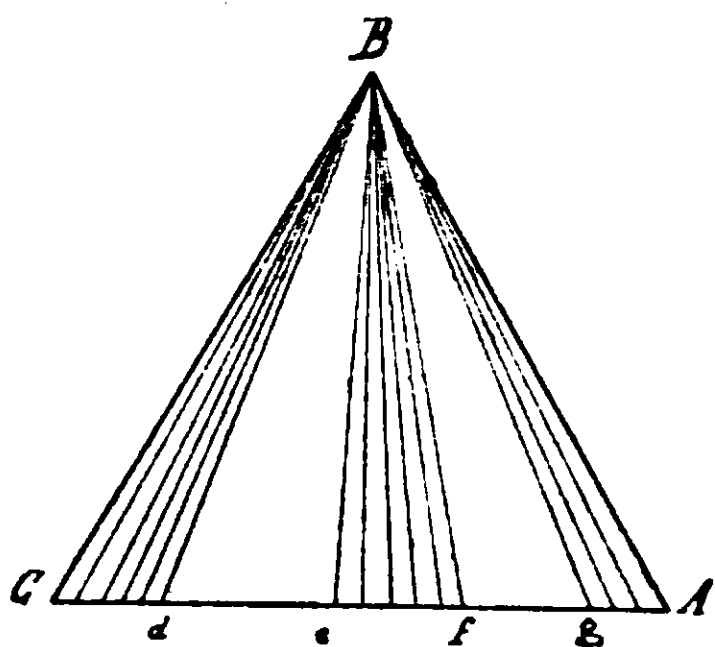
Tipo 8.

In un sistema ternario due dei sistemi binari componenti non presentano cristalli misti, e il terzo ha due lacune di miscibilità.

Questo non è altro che una generalizzazione del tipo 6. Qui la superficie ζ_8, la quale è una parte della superficie binodale, si presenta comprendente due triangoli dei solidi. Questi due triangoli hanno un loro lato compreso nella faccia del prisma concentrazione-potenziale, nella quale trovansi i valori del potenziale termodinamico del sistema binario che presenta le due lacune di miscibilità, e sono raccordati fra loro da una falda rigata che in questo caso è una falda conica. Ai lati ai quali questa falda non si raccorda, si raccorda rispettivamente un'altra falda che termina sui lati del prisma concentrazione-potenziale nei quali non si presentano cristalli misti, e queste falde sono anch'esse coniche.

Fig. 5.

La proiezione di questa superficie sul triangolo delle concentrazioni si presenta come vedesi in fig. 5.

Si comprende facilmente che questo tipo non presenta difficoltà di trattazione quando si tenga presente la discussione fatta da Sahmen e Vegesack del tipo 6. Infatti può a-

(1) Carveth. J. of Phys. Ch., *2*, 209 (1898); Charpy, Contrib. à la connaissance des alliages, Paris 1901; Stoffel, Zeit. Anorg. Ch., *53*. 162 (1907); Bruni, Sandonnini e Quercigh, Zeit. Anorg. Ch., *68*, 73 (1910),

In alcuni dei sistemi binari componenti i ternari qui citati esiste una certa solubilità allo stato solido; ma praticamente i fenomeni di cristallizzazione che si riscontrano sono quelli indicati in questo tipo, e noi perciò li abbiamo qui ricordati.

versi ripetuto e combinato per ciascun triangolo dei solidi e per ogni falda conica quanto si è detto allora per i fenomeni a cui possono dar luogo il triangolo dei solidi e le falde coniche.

Si può considerare come appartenente a questo tipo il sistema *Sn-Pb-Sb* studiato recentemente dal Loebe (¹).

Tipo 9.

In un sistema ternario si presentano quattro fasi solide: i tre componenti ed un composto binario.

Dal tipo immediatamente precedente si passa a questo quando si immagini che le falde coniche $B'C'd$. e $B'A'g$ (fig. 5) si portino rispettivamente a coincidere nelle rette $B'C'$ e $B'A'$, e la falda $B'e'f'$ si riduca ad una unica retta, la retta $B'D'$ della fig. 6. Il punto D rappresenta la composizione del composto binario. La superficie ζ_s, e quindi la superficie binodale che la sostituisce, trovasi ora costituita dei due nuovi triangoli dei solidi $C'B'D'$ e $B'D'A'$. I piani dei solidi individuanti con le faccie del prisma questi triangoli si intersecano lungo la retta $B'D'$.

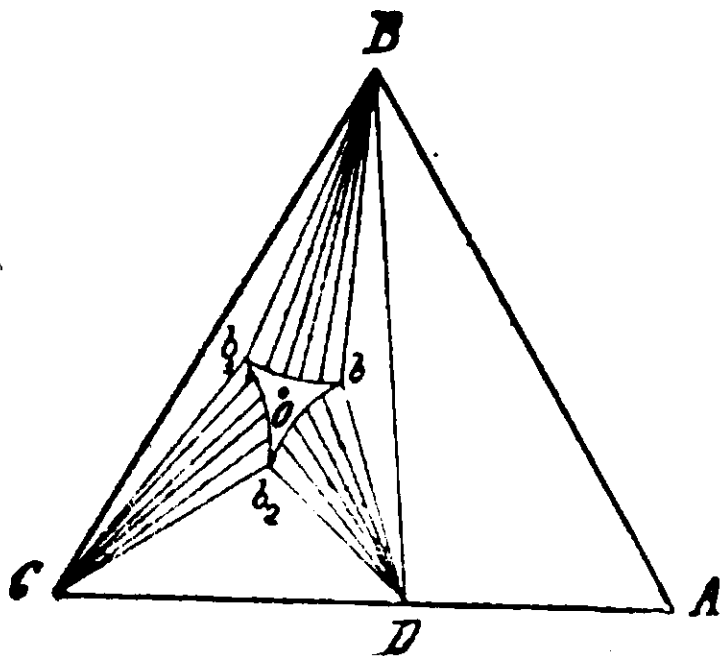



FIG 6.

Partiamo da una temperatura a cui non siano possibili altro che miscugli solidi. Per aumento della temperatura abbiamo sempre visto che le due superficie ζ si vanno avvicinando finchè avviene un primo contatto.

Tale contatto in questo caso può aver luogo, per esempio, in uno solo dei piani dei solidi costituenti la superficie ζ_s. Supponiamo che esso abbia luogo in un punto o' del triangolo $C'B'D'$. Con ulteriore innalzamento di temperatura, analogamente a quanto si è visto per il tipo 7, vengono a generarsi i tre triangoli di tre fasi $b'B'D'$, $b'_1B'C'$, $b'_2C'D'$.

Questi triangoli, col successivo elevarsi della temperatura, vanno avvicinando rispettivamente il vertice di liquido al lato di solido

(¹) Metallurgie, 8, 7 e 33 (1911).

Ora possono darsi due casi ben distinti: o prima che avvenga un secondo contatto della superficie ζ_1 con la superficie ζ_s, ossia col triangolo dei solidi $B' D' A'$, il punto b' va a cadere sul piano contenente tale triangolo e al di fuori di questo, oppure avviene un secondo contatto della superficie ζ_1 con il piano dei solidi individuato dal triangolo $D' B' A'$, ed allora questo contatto deve avvenire nell'interno di questo stesso triangolo.

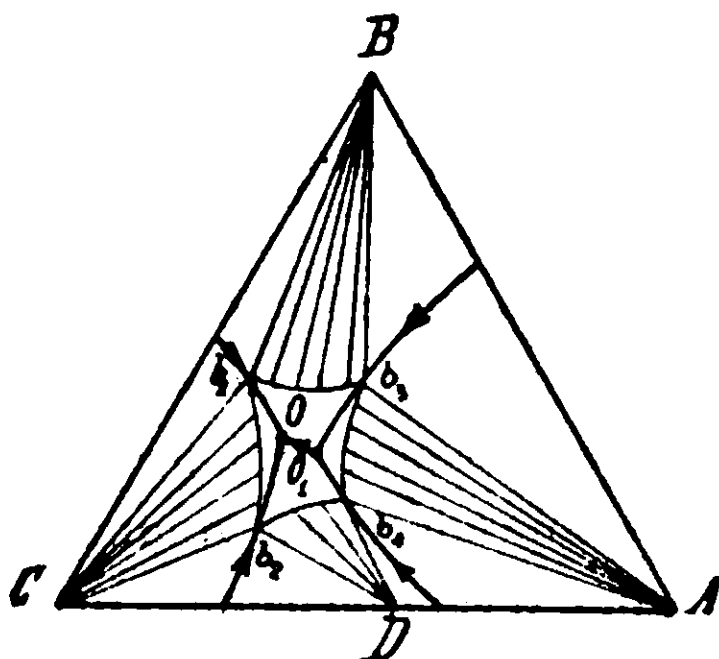
Supponiamo si verifichi il primo caso. Allora, siccome per quel che abbiamo già detto il triangolo DBA è un triangolo di solidi, il punto b — che rappresenta la composizione di un liquido il cui potenziale termodinamico viene ad essere compreso nel piano del triangolo dei solidi — deve individuare un punto di equilibrio invariante, e precisamente un punto di trasformazione primaria.

Con successivo aumento della temperatura, dal quadrilatero $B b D A$ prendono origine i due triangoli di tre fasi BbA e DbA, i quali, assieme agli altri due, Bb_1C e Cb_2D, vanno successivamente avvicinando il loro vertice di liquido al rispettivo lato di solido.

Le isoterme quindi si presentano come in fig. 7. Con ulteriore aumento della temperatura, i quattro vertici di liquido si portano sul rispettivo lato di solido.

FIG. 7.

Per i vertici b_1 e b_3 non si ha nulla da osservare, dovendo essi al solito tracciare una linea di equilibrio univariante lungo la quale si ha costantemente effettiva separazione di due solidi. Per i vertici b_2 e b_4 la cosa invece è differente.

Il vertice b_2 — per quel che sappiamo — almeno nei pressi dell'eutettico o, da cui prende origine, deve disegnare una linea di equilibrio univariante sulla quale si ha effettivo deposito dei due solidi C e D: il vertice b_4 invece, che prende origine dal punto invariante di trasformazione primaria o_1, può, anche nei pressi di questo, tracciare una curva di equilibrio univariante lungo la quale non si abbia effettivo deposito dei due solidi A e D, ma lungo la quale invece il solido A reagisca col liquido per formare D. Quando adunque i due vertici b_2 e b_4 si portano sul lato AC, essi possono

rispettivamente cadere sui segmenti CD e DA, che rappresentano ciascuno un sistema binario, e dar luogo ognuno ad un eutettico, oppure uno di essi può portarsi sul segmento compreso fra i vertici del rispettivo lato di solido, e l'altro può andare a cadere in seguito su questo stesso segmento. Allora in questo caso uno dei sistemi binari CD e DA presenta un punto di trasformazione e l'altro un eutettico.

In generale la curva di equilibrio monovariante che si porta all'eutettico ternario presenta in ogni punto il fenomeno dell'effettivo deposito di due solidi; la curva invece che si porta al punto di trasformazione può presentarsi nelle varie forme che conosciamo.

Se supponiamo quindi che il sistema CD presenti un eutettico, quello DA un punto di trasformazione, perchè ciò possa aversi, con successivo aumento della temperatura per la quale vale la figura 7, deve il punto b_2 portarsi necessariamente sopra AC prima che vi si porti b_4, ossia l'eutettico del sistema CD deve trovarsi ad una temperatura inferiore a quella del punto di trasformazione del sistema DA.

Questo primo caso, nelle diverse forme in cui può manifestarsi, è stato trattato da Roozeboom [1] e da Geer [2].

Possono però qui presentarsi curve di equilibrio differenti da quelle sopradescritte quando si immagini che il composto D scomparisca per decomposizione prima che la linea ζ_l (AC) sia andata a toccare in alcun punto la linea ζ_s (AC), la quale dapprima, quando cioè il composto D è stabile, è costituita da due rette incontrantisi nel punto che dà il valore del potenziale di D — cioè è in un punto che sta al di sotto della retta che congiunge i valori del potenziale di A e di C — e dopo, quando D viene a scomparire, è costituita precisamente da questa retta AC.

Quando si verifica questa ipotesi, i due triangoli di tre fasi nello spazio $C'b'_2D$ e $D'b'_4A'$ sono venuti a portare il lato $C'D'$ per diritto al lato $A'D'$, e quindi, siccome i loro vertici di liquido b'_2 e b'_4 sono precisamente i punti di contatto dei piani passanti per le rette indivividuate da $C'D'$ e $D'A'$ con la superficie ζ_l, es-

[1] Zeit. Phy. Ch., *12*, 374 (1893).
[2] J. of Phy. Chem., *8*, 257 (1904).

sendo queste rette venute a coincidere. anche b'_2 è dovuto venire a coincidere con b'_4, e conseguentemente debbono essere venuti a coincidere i lati b'_2D' e b'_4D', ragione per cui la falda di superficie di regola $b'_2Db'_4$ è venuta a scomparire. Da questo momento le isoterme non si presentano dissimili da quelle disegnate nella fig. 4, nè i fenomeni che qui si verificano sono diversi da quelli allora veduti.

I fenomeni di solidifioazione si deducono al solito da quel che abbiamo detto in precedenza. La discussione ne è stata fatta già da Stoffel ([1]).

Facciamo ora l'ipotesi che dopo un primo contatto della superficie ζ_1 con uno dei piani dei solidi avvenga un secondo contatto con l'altro piano dei solidi individuato dal triangolo *D'B'A'* (fig. 6), e che questo contatto abbia luogo nell'interno del triangolo stesso, Si viene così a originare un altro eutettico, e con ulteriore innalzamento della temperatura anche il triangolo dei solidi *D'B'A'* dà luogo a tre triangoli di tre fasi i quali vanno in seguito avvicinando il loro vertice di liquido al rispettivo lato di solido, e presentano precisamente gli stessi fenomeni notati per gli altri tre triangoli di tre fasi che hanno preso origine dal triangolo dei solidi *C'D'B'*. Solo è da osservare che i vertici di liquido dei due triangoli di tre fasi di cui i lati di solido coincidono in *D'B'* debbono andare a cadere contemporaneamente su questa retta, e ciò quando la superficie ζ_1 la viene a toccare. La curva di equilibrio univariante che quindi unisce i due punti di equilibrio invariante deve presentare un massimo di temperatura contenuto nel piano verticale passante per *BD*.

Anche qui potrebbero aversi i casi visti precedentemente. cioè le curve di equilibrio univariante che fanno capo a *CA* danno non in tutti i punti effettivo deposito di due solidi, ed uno dei sistemi *CD* o *DA* ha punto di trasformazione, oppure il composto *D* scompare per decomposizione prima che le linee univarianti che dovrebbero portarsi sopra *AC* abbiano raggiunto questo lato. Di questi casi però non si conoscono esempi studiati sperimentalmente.

([1]) Zeit. Anorg. Ch., *53*. 168 (1907).

Tipo 10.

In un sistema ternario non si hanno cristalli misti, ma si presenta invece un composto ternario.

Sappiamo che il potenziale termodinamico del composto si trova sempre al di sotto del piano individuato dai tre punti rappresentanti il potenziale dei componenti. Quindi il punto che rappresenta questo potenziale, assieme ai tre punti rappresentanti i potenziali dei componenti, presi questi due a due, individua tre piani di solido i quali si intersecano scambievolmente nel punto in parola, e a due a due lungo le tre rette che da questo punto vanno ai punti individuanti il potenziale dei tre componenti.

La superficie ζ_s è quindi costituita da tre triangoli dei solidi. e le falde rigate che, per quel che abbiamo detto in precedenza, dovrebbero raccordare questi triangoli, sono ridotte alle uniche rette di intersezione dei piani che contengono i triangoli dei solidi.

Qui possono darsi vari casi al riguardo dei contatti che possono aversi fra la superficie ζ_l ed i tre triangoli dei solidi con i rispettivi piani che li contengono — i quali costituiscono la superficie ζ_s — e quindi al riguardo dei tre diversi punti di equilibrio invariante che qui possono esistere.

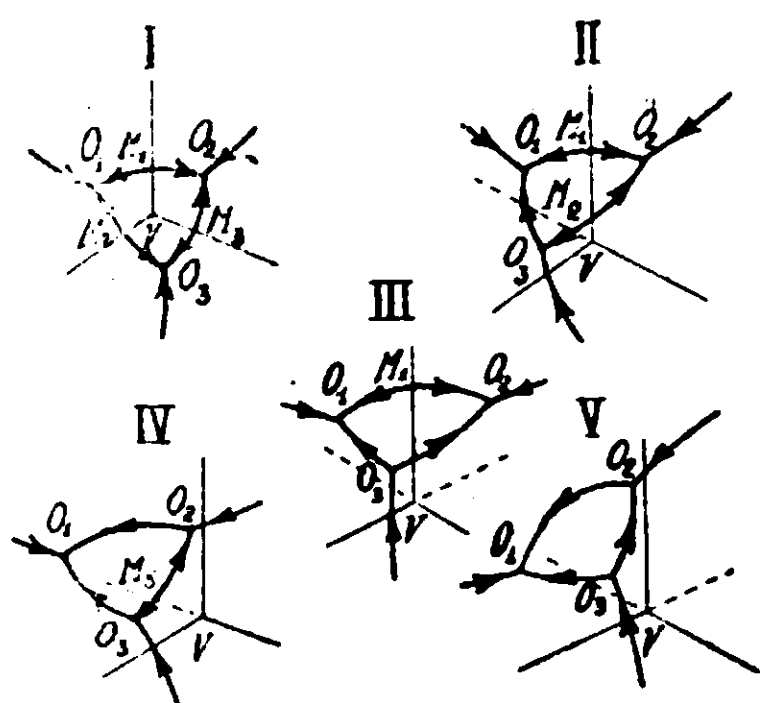
Se la superficie ζ_l va successivamente a toccar i tre triangoli di solido rispettivamente in un punto interno di questi prima di andare a toccare in alcun altro punto i piani di solido, allora vengono a generarsi tre punti eutettici.

Se la superficie ζ_l va successivamente a toccare due dei triangoli di solido rispettivamente in un punto interno, e il terso piano di solido in un punto esterno al triangolo dei solidi, allora due dei punti di equilibrio invariante debbono essere eutettici, e il terzo può essere o un punto di trasformazione di primo ordine o un punto di trasformazione di secondo ordine.

Se infine la superficie ζ_l va a toccare un solo triangolo dei solidi in un punto interno, e gli altri piani dei solidi in punti esterni ai triangoli dei solidi, allora uno dei punti di equilibrio invariante sarà un eutettico, e gli altri due possono essere o entrambi di trasformazione di primo ordine, oppure uno di trasformazione di primo e uno di trasformazione di secondo ordine.

Nella fig. 8 diamo nell'ordine in cui le abbiamo enunciate le diverse combinazioni dei tipi dei tre punti invarianti ora notate. In essa abbiamo segnate grosse le linee di equilibrio univariante tralasciando di segnare i lati del triangolo delle concentrazioni. Le freccie indicano il senso in cui la temperatura si abbassa. Il punto V indica la composizione del composto ternario.

Per far vedere la posizione dei punti invarianti rispetto alle intersezioni dei tre piani di solido che concorrono in V, abbiamo segnato con linee sottili le proiezioni di queste intersezioni sul piano delle concentrazioni.

Nei piani proiettanti queste intersezioni debbono trovarsi i massimi di temperatura delle curve di equilibrio univariante, se le curve stesse che uniscono due punti di equilibrio invariante scendono verso entrambi questi punti. Questi massimi non si hanno se le curve che uniscono due punti di equilibrio invariante scendono con continuità dall'uno all'altro tipo.

I diversi punti invarianti li abbiamo segnati, relativamente al triangolo dei solidi al quale corrispondono, con le regole indicate nella terza memoria, regole che naturalmente anche qui valgono.

Per lo studio dei fenomeni di solidificazione rimandiamo al solito a quanto abbiamo detto in precedenza.

Fig. 8.

Essendo però questo tipo il primo con fasi solide completamente immiscibili il quale può dare origine a tutti e tre i casi di punti invarianti, uno studio più accurato di esso si mostra interessante anche perchè, se esaminiamo bene le combinazioni delle linee di equilibrio univariante segnate in fig. 8 con i numeri III e V, vediamo che, astrazion fatta dal composto V e dalle rette che da esso si partono, esse combinazioni si possono presentare simili a quelle che abbiamo incontrate nel tipo immediatamente precedente, quando si faceva l'ipotesi che il composto binario scompariva per decomposizione.

L'analisi termica deve qui metterci in grado di chiarire con che tipo abbiamo a che fare, non solo, ma deve anche indicarci la composizione del composto sia che si tratti di composto binario, sia di composto ternario. Noi perciò ci riserviamo di tornare in seguito a discutere completamente di questo tipo e di quello immediatamente precedente per la parte in cui questo può venirsi a confondere col tipo presente.

Altri tipi.

Dopo tutto quel che abbiamo detto ci sembra che la trattazione di qualunque altro tipo si presenti più che semplice. Basta cioè ricercare quale sia la forma della superficie ζ_8, che non potrà non essere che una combinazione delle diverse forme di superficie fin qui viste, e con la guida delle regole da noi enunciate dedurne tutti gli equilibri possibili. Per questo non riteniamo neppure di doverci trattenere sugli altri tipi studiati sperimentalmente.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Responsabile Emanuele Paternò

Roma - Tipogrfia Italia, via Ripetta, 39

Sullo stato delle sostanze in soluzione in acido solforico assoluto.

Nota di A. HANTZSCH.

(*Giunta il 15 maggio 1911*).

La presente nota ha per iscopo di ribattere le critiche che Oddo e Scandola hanno mosso all'esattezza delle mie ricerche e al loro significato; queste critiche sono basate in parte su ricerche sbagliate, in parte su conclusioni errate dei suddetti autori.

Incomincio con i cosidetti « gravi errori sperimentali » che Oddo vuol avere provato che io abbia commesso. specialmente nelle determinazioni di peso molecolare di esteri. Secondo le mie ricerche, già pubblicate in una prima nota, gli esteri degli acidi grassi in acido solforico concentrato dànno una depressione molecolare quasi uguale a quella che dànno i solfati alcalini, l'acqua, l'etere; secondo il mio modo di vedere essi sono quindi sciolti come solfati di ossonio completamente dissociati $\left(RCO.O\begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown H \end{matrix}\right) SO_4H$; il solfato dimetilico invece è normale e sciolto indecomposto.

Queste mie esperienze secondo Oddo sono sbagliate. Secondo Oddo in acido solforico concentrato già l'estere acetico in piccola quantità, ma più fortemente l'estere cloroacetico, sarebbero scissi parzialmente in acido acetico, rispettivamente in acido cloroacetico, ed in solfato acido di etile; il solfato dimetilico si trasformerebbe in modo assai strano, parte in solfato acido di metile parte in un solfato acido complesso p. es. $(CH_3)_2\ (SO_4H)_2$. Oddo crede di aver provato ciò con lo stesso metodo da me ideato per verificare una leggera solforazione delle basi aniliche e piridiche in acido solforico assoluto dimostrando così che da esperienze con questi corpi non si potevano trarre conclusioni fondamentali, come Oddo aveva fatto. E innanzi tutto è strano che Oddo appunto (pag. 174) mi critichi perchè, nell'usare questo metodo, non ho ricercato se anche gli esteri si trasformino in acido solforico concentrato. Questo non ho fatto per buoni motivi. Infatti il mio metodo un poco modificato da Oddo(pag. 165-166) (diluizione della soluzione solforica dell'etere con ghiaccio, soprasa-

turazione con acqua di barite, precipitazione con anidride carbonica dell'eccesso di barite, determinazione nel filtrato del sale di bario solubile) deve necessariamente condurre per gli esteri a difficoltà ed errori; infatti tutti gli esteri, anche senza venir precedentemente sciolti in acido solforico concentrato, nelle condizioni d'esperienza si saponificano parzialmente nella soluzione acquosa e danno quindi sale di bario solubile. Oddo invece dalla presenza di sale di bario solubile conclude che gli esteri, già in acido solforico concentrato non sono presenti completamente come solfati di ossonio indecomposti; egli quindi corregge le sue determinazioni e le mie e perviene a risultati ch'egli chiama « *molto interessanti* », ma che in sostanza sono erronei.

Oddo ha ritenuto superflue le esperienze di controllo per vedere se gli esteri puri nelle condizioni d'esperienza (anche se non sono in soluzione solforica concentrata) diano sali di bario solubili, cioè se siano parzialmente saponificati; evidentemente egli non sa che gli esteri degli acidi grassi, ed il solfato dimetilico specialmente, vengono saponificati dagli acidi diluiti, più ancora dagli alcali ed in modo speciale dalla barite: questo io ho confermato mediante numerose ecperienze di controllo fatte per gli esteri puri in assenza di acido solforico, anche nelle condizioni di esperienza di Oddo. Il tempo durante il quale, versando la soluzione solforica nella soluzione di barite ghiacciata, l'estere è a contatto con l'acqua di barite in eccesso, basta per saponificare notevoli quantità di estere che variano a seconda della natura dell'estere stesso. Ciò è così evidente per sè stesso, che credo inulile riportare le mie esperienze ed i risultati.

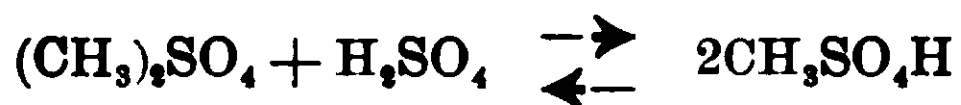
Il « *fenomeno molto interessante* » di Oddo non esiste affatto: si tratta di semplici fenomeni di saponificazione; gli esteri non sono scissi parzialmente a priori nell'acido solforico, ma sono saponificati a posteriori dalla barite; le esperienze di Oddo quindi non provano niente, per lo meno non provano i « gravi errori sperimentali » a me attribuiti, errori che al contrario ha commesso Oddo [1]. Anche le conclusioni ch'egli trae dalle sue esperienze sba-

[1] Non è necessario spendere parole su quanto Oddo afferma discrediando i miei risultati analitici (pag. 203) con la pretesa ch'io abbia scambiato il carbonato di bario per il solfato di bario. Richiamerò invece l'attenzione sul fatto che Oddo ha impiegato come solvente un acido fortemente diluito

gliate e dai suoi calcoli sbagliati, com'è da aspettarsi sono così strane che ad ogni altra persona per questo solo sarebbero parse sospette, poichè stanno in contraddizione con fatti notorii; ma nemmeno questi Oddo conosce come risulta da quanto segue.

Per il solfato dimetilico secondo Oddo si hanno valori molto superiori al 100 %; ciò a lui non sembra inverosimile; egli semplicemente afferma che il solfato dimetilico (pag. 184) è sciolto come solfato complesso $(CH_3)_2(SO_4H)_n$ e termina le sue lunghe disquisizioni con l'esclamazione (pag. 185): « ben altro, come si vede, che le molecole tutte intere trovate da Hantzsch! ».

Dalle mie prime ricerche e da quelle ultime (non corrette) di Oddo risulta che il solfato dimetilico è sciolto inalterato in acido solforico, poichè esse (quando siano tolte le correzioni sbagliate di Oddo) dànno il peso molecolare normale. Queste stesse esperienze mostrano che il solfato dimetilico non viene trasformato dall'acido solforico in quantità apprezzabile, come afferma Oddo (pag. 184), secondo la equazione:

$$(CH_3)_2SO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows 2CH_3SO_4H$$

in solfato acido di metile, nè secondo la equazione molto strana:

$$(CH_3)_2SO_4 + nH_2SO_4 \longrightarrow (CH_3)_2(SO_4H)n + 1$$

in un solfato complesso.

Secondo la legge dell'azione di massa infatti l'una e l'altra trasformazione dovrebbe aumentare con l'aumentare della concentrazione dell'acido solforico e viceversa dovrebbe diminuire se la concentrazione dell'acido rimane costante e aumenta la concentrazione del solfato dimetilico; nelle nostre condizioni d'esperienza le porzioni di solfato dimetilico introdotte per prime nell'acido solforico dovrebbero venir scisse in grado maggiore, al contrario le porzioni successivamente dovrebbero venir sciolte inalterate in quantità sempre crescente; ora siccome una molecola di solfato dimetilico dà due molecole di solfato acido di metile, le prime quantità di solfato dimetilico introdotte in acido solforico dovreb-

---

con acqua, il cosidetto acido corretto, il quale naturalmente come solforante e corrispondentemente come scomponente, agisce meno fortemente che l'acido assoluto; in ciò si ha una spiegazione molto semplice di quelle deviazioni che secondo Oddo sono dovute a miei errori sperimentali.

bero dare il peso molecolare più piccolo, mentre le successive dovrebbero dare un peso molecolare che s'avvicina sempre più al normale.

Però, sia da me, che da Oddo (pag. 103) venne osservato il contrario: le prime porzioni danno valori quasi normali [1], le porzioni successive danno pesi molecolari che diminuiscono lentamente in modo regolare, come ho dimostrato in altro luogo.

« Il fenomeno molto interessante », la pretesa esistenza di un solfato dimetilico complesso « che arreca non poca luce in tutte queste ricerche », (pag. 183) è dovuto quindi ad un « grave errore sperimentale » commesso da Oddo [2], là dove egli aveva creduto di aver scoperto un « grave errore sperimentale » commesso da Hantzsch.

Questo si può ripetere per l'acetato di etile e per ciò che Oddo afferma (pag. 176) « non è vero quanto aveva ammesso Hantzsch che l'acetato di etile si disciolga senza decomporsi ». Secondo Oddo questi esteri nelle condizioni d'esperienza in acido solforico devono esser scissi in quantità apprezzabile in acido grasso ed in solfato acido di alchile: anche in questo caso però nelle condizioni d'esperienza di Oddo l'estere acetico si saponifica con la barite; anche in questo caso l'equilibrio che Oddo pretende esistere

$$CH_3COOC_2H_5 + HSO_4H \rightleftarrows CH_3COOH + C_2H_5SO_4H$$

dovrebbe esser regolato dalla legge dell'azione di massa; nelle soluzioni primitive diluite dotrebbe venir scisso una quantità maggiore di estere che nelle soluzioni finali più concentrate ed i pesi molecolari in una serie di ricerche dovrebbero aumentare. Essi al contrario rimangono molto costanti. I pesi molecolari « corretti » di Oddo sono quindi sbagliati, i valori che io ho ottenuto primi-

(1) I valori sarebbero risultati a Oddo quasi 100 %, se egli non li avesse calcolati con la sua costante troppo piccola.

(2) In qual modo inconseguente e soggettivo Oddo consideri tali fenomeni risulta anche dal fatto ch'egli ha voluto correggere e criticare le mie determinazioni di peso molecolare del solfato dimetilico ed ha senz'altro considerate giuste le sue determinazioni del tutto analoghe con cloruro di solforile e le ha prese a base della determinazione della costan e quantunque secondo Oddo anche SO_2Cl_2 possa reagire con l'acido solforico in modo analogo a $SO_2(OCH_3)$.

tivamente sono giusti [1]. Di conseguenza è evidentemente sbagliato il principio che Oddo (pag. 208) ricava da queste affermazioni sbagliate e prova, per modo di dire, con calcoli: cioè che questi esteri e composti analoghi del tipo dell'acqua non siano completamente sciolti nell'acido solforico come sali di ossonio dissociati, ma in parte anche come composti indissociati. Infatti questi corpi, come pure gli acidi organici deboli (acido acetico, benzoico, ecc.), sono sciolti in modo del tutto uniforme come sali di ossonio e alla domanda che Oddo (pag. 177) rivolge « dove è dunque quella uniformità di comportamento voluta da Hantzsch di tutte le sostanze capaci di dar sali? », si può rispondere che questa uniformità esiste in modo completo e solo non può esistere da quanto risulta nelle esperienze sbagliate di Oddo.

Dal seguente esempio appare quanto siano illogiche le conclusioni ch'egli trae, anche se si prescinde dalla loro base sperimentale sbagliata. L'estere cloroacetico col metodo della barite usato da Oddo forma un sale di bario più solubile che non l'estere acetico; questo naturalmente è una semplice conseguenza del fatto noto che gli esteri di acidi grassi si saponificano tanto più rapidamente, quanto più l' acido è forte. Oddo invece con le sue ricerche crede di aver provato, che l'estere cloroacetico è dissociato in acido solforico in minor grado che l'estere acetico e che sopratutto i composti della formula Ac. O. R. sono tanto meno dissociati in acido solforico, quanto più il radicale acido è negativo (pag. 208). Ciò vale, come io ho dimostrato molto tempo prima di Oddo, per gli acidi organici molto forti (p. es. di — e tricloroacetico) ma non più in modo sensibile per l'acido benzoico ed acetico e certamente non più per gli esteri neutri degli acidi grassi. È anche caratteristico che Oddo annuncia nuove ricerche sul comportamento degli acidi organici, e non tiene conto affatto delle mie numerose ricerche ben concordanti, quantunque esse mettano in evidenza la erroneità delle suddette asserzioni di Oddo.

[1] Non si può negare che queste sostanze possano venir alterate o scomposte dall'acido solforico assoluto, il che io ho già dimostrato ancor prima di Oddo. Ma contrariamente a quanto Oddo afferma é certo che per i corpi in discussione questa scomposizione è così piccola che sostanzialmente il risultato non subisce influenza alcuna come Oddo crede aver dimostrato.

Dopo aver mostrato che i gravi errori sperimentali, rimproverati a me da Oddo sono stati commessi da lui, esaminerò fra le numerose obbiezioni e gli attacchi che Oddo mi muove, solo i più importanti.

Apparecchio. — Poichè Oddo ritiene esatti il suo apparecchio e la sua metodica, ricorderò solo che, come ho mostrato, i risultati con esso ottenuti sono in media molto meno esatti di quelli pubblicati da me.

Secondo quanto mi ha comunicato privatamente il dott. F. Bergius, nelle esperienze eseguite con l'apparecchio di Oddo si ha una altra causa d'errore considerevolmente più grande che usando il mio apparecchio. Con l'apparecchio di Oddo si adoperano circa 25-30 gr. di acido solforico, con il mio 70-90 gr. Durante una serie di esperienze il recipiente viene aperto parecchie volte per aumentare la concentrazione della soluzione ; naturalmente con la sostanze entrano piccole quantità di umidità ; Bergius ha dimostrato che esse influiscono alquanto sulla conduttività ; poichè quindi la loro azione si può riconoscere elettricamente, certo esse non possono essere senza azione anche nelle esperienze crioscopiche. Questi errori per sè molto piccoli vengono triplicati nelle esperienze di Oddo poichè egli adopera una quantità di acido tre volte minore.

Questo vale naturalmente anche per la *costante* [1] Oddo mantiene ostinatamente il suo valore più piccolo 68.1 contro il mio valore superiore 70.0.

Le sue obbiezioni contro l' uso dei numerosi corpi che io ho usato [2] nella determinazione della costante, sono parte erronee, parte senza importanza ; esse potrebbero valere solo contro le due uniche sostanze (SO_2Cl_2 e $POCl_3$) che Oddo ha impiegato :

1) La obbiezione fondamentale (pag. 195) che il solfato dimetilico deve aver dato « risultati del tutto errati » cade naturalmente perchè « sono risultati del tutto errati » quelli ottenuti da Oddo.

2) L'acido ossalico vien messo in dubbio da Oddo perchè secondo Bredig e Liechti si scompone in soluzione di acido solfo-

[1] Incidentalmente si noti che anche la costante di Oddo per l'ossicloruro di fosforo è sbagliata, cioè troppo piccola : mentre secondo Oddo è 69, Walden ha dimostrato (Z. f. phys. chemie 68 pag. 307) ch'essa ammonta a 76.8.

[2] Z. f. phys chemie *61*, 270.

rico. Ciò accade, come è noto, per un acido che sia del tutto assoluto. Traccie d'acqua (che erano state aggiunte apposta al mio acido) fanno diventare minima la scomposizione a freddo, e siccome i miei valori sono costanti e concordanti essi si possono usare.

3) Lo stesso vale per il tellurio; il fatto che la sua soluzione conduce, non è sufficiente a rigettare i numeri relativi, come vorrebbe Oddo; anche SO_3 in SO_4H_2 è monomolecolare e conduce bene.

4) Se i miei valori con l'anidride dell'acido ftalico, i quali discordano un po' più nei calcoli singoli, danno costanti che oscillano un pò più, Oddo, meno di ogni altro, può criticare tali errori di esperienza occorsi ad altri autori, perchè le sue singole esperienze per la determinazione della costante differiscono di un massimo di 8 %, le mie solo del 4 % e le sue prime esperienze con acqua sono affette di un errore del 30 %; questo per incidenza dimostra e conferma nuovamente che il suo apparecchio è meno esatto del mio.

La costante di Oddo è troppo piccola per due ragioni: Perchè le determinazioni di Oddo conducono al valore 70,2 qualora siano calcolate razionalmente in base alle singole esperienze (come fu già dimostrato), ma sopratutto perchè quasi tutte le sue esperienze, anche quelle per la determinazione della costante, sono state eseguite in soluzioni troppo concentrate e danno quindi valori molto meno esatti che i miei.

Di fronte a ciò il fatto da Oddo accentuato che la sua costante coincide un po' meglio con il valore calcolato dal calore di fusione di Brönstedt, è per la presente quistione del tutto privo di significato. Poichè questo valore 61,15 si allontana straordinariamente dai due valori determinati direttamente, ciò si riconnette indubbiamente al fatto che la formola di Van't Hoff che serve per il calcolo, vale. com'è noto, solo per soluzioni molto diluite e per sostanze che vengono sciolte dal solvente completamente inalterate. Che abbiano luogo reazioni tali (anche se di natura ignota) che influiscono da parte loro sulla composizione e sul grado di associazione dell'acido solforico « pseudoomogeneo » lo provano gli alti valori iniziali dei pesi molecolari che appunto si hanno frequentemente in un acido per quanto possibilmente assoluto. Inci-

dentalmente si noti che a Oddo è sfuggito che il calore di fusione 22,36 dato da Knietsch, secondo il calcolo più giusto di Brönstedt ammonta solo a 18,41.

Solvente. — Oddo si scaglia contro il fatto che « l'acido solforico con il massimo punto di congelamento e con il minimo di conduttività elettrica è acido assoluto ». Egli cerca di discreditare questo mio modo di vedere basato sui principi di chimica fisica più semplici e generalmente riconosciuti, con una mia esperienza di cui egli non ha compreso il significato Faoen io passare una corrente d'aria asciutta in un tale acido assoluto esso perde una traccia di triossido e dà un punto di oongelamento un po' inferiore, circa 0.08°, in completo accordo con la teoria; poichè appunto se l'acido analiticamente puro, cioè assoluto, secondo Oddo rappresenta un equilibrio della forma $\frac{[SO_4H_2]}{[SO_3]\,[H_2O]}$ in cui SO_3 (rispettivamente $S_2O_7H_2$ e SO_3) possiede una certa tensione parziale rispetto all'aria, per allontanamento di un po' d'anidride deve aumentare il contenuto in acqua, quindi diminuire il punto di congelamento.

Io non ho mai affermato che in un tale acido stechiometricamente assoluto debba aumentare il punto di congelamento, quando viene allontanata SO_3; il fatto che Oddo mi attribuisce una tale affermazione, deve provenire solo da un equivoco e precisamente dall'aver egli supposto erroneamente che la suddetta esperienza fosse stata compiuta con un acido il quale conteneva ancora un po' di anidride; in questo caso il punto di congelamento avrebbe dovuto naturalmente aumentare.

Questa esperienza attaccata da Oddo doveva e può servire solo come conferma che l'acido a punto di fusione massimo è stechiometricamente assoluto e non contiene quindi anidride in eccesso.

Esamineremo ora il punto più essenziale della questione e l'errore più essenziale di Oddo.

Oddo prepara dall'acido solforico stechiometricamente assoluto con aggiunta di acqua il suo cosidetto « acido assoluto corretto » e crede di avere così eliminato l'anidride che indubbiamente è spesso nociva. Egli suppone che l'acido assoluto contenga solamente acqua e anidride cioè $S_2O_7H_2$ e SO_5H_4, secondo la legge dell'azione di massa: $\frac{[SO_4H_2]}{[SO_3]\,[H_2O]} = K$. L'acido assoluto è certa-

mente un liquido « pseudoomogeneo » di composizione molto complessa, poichè mentre rispetto la conduttività si mostra notevolmente dissociato, rispetto altre proprietà fisiche è assai fortemente associato; la suddetta supposizione è quindi innanzi tutto affatto arbitraria e nemmeno approssimativamente giusta. Pur ammesso che ció sia vero, il calcolo e la conclusione che ne ritrae Oddo sono indubbiamente errati. Oddo non è mai riuscito ad operare esattamente applicando la legge dell'azione di massa anche in questa forma semplice. Egli tratta il denominatore che è un prodotto come se fosse una somma ed afferma: (pag. 190) « per ogni molecola di SO_3 che si asporta è necessario che ne aumenti una di acqua ». Questa affermazione è del tutto contraria al vero; Oddo confonde l'addizione e moltiplicazione. Di conseguenza sono naturalmente errati tutti gli sviluppi, in parte molto poco chiari, che ne seguono; e sono naturalmente altrettanto errati i suoi calcoli sul punto di fusione dell'acido chimicamente omogeneo, che in pratica non si può preparare; sono infine sbagliati i calcoli in sostegno della sua affermazione che l'acido corretto sia privo d'anidride. Esso deve nell'equilibrio contenere ancora anidride, ed infatti mostra verso alcune sostanze l'aumento del peso molecolare con l'aumentare della concentrazione, come ho messo in rilievo. Sono quindi naturalmente sbagliati i suoi calcoli del vero punto di fusione dell'acido assoluto omogeneo (non pseudoomogeneo) 11, 27° (pag. 191). Oddo suppone che la conduttività dell'acido stechiometricamente assoluto (pseudoomogeneo) dipenda solo dal contenuto in $S_2O_7H_2$ e SO_5H_4 e che SO_4H_2 non sia affatto dissociato: egli porta a prova di questa sua affermazione l'essere l'acido nitrico praticamente dissociato in modo completo, in SO_4H_2 mentre questo non potrebbe essere se SO_4H_2 fosse dissociato, poichè i suoi ioni dovrebbero far retrocedere la dissociazione di NO_3H. Questa conclusione è affatto arbitraria; poichè tra stato molecolare, rispettivamente dissociazione, e conduttività in acido solforico concentrato non corre alcuna relazione diretta, come mostra il comportamento di SO_3 in SO_4H_2; infatti SO_3 dà peso molecolare normale e tuttavia conduce molto fortemente, quindi è molto fortemente dissociato nel composto con SO_4H_2 (come $S_2O_7H_2$). L'acido nitrico come ho già trattato è contenuto nell'acido solfo-

rico come un acido « nitrico solforico », complesso e come tale è dissociato.

La supposizione di Oddo che SO_4H_2 non sia affatto dissociato per lo meno non è provata. Essa è anche molto inverosimile poichè non si comprende perchè il componente SO_4H_2 non prenda parte alla conduttività dato che anche i soli fusi conducono, essendo anch'essi come tali dissociati. Inoltre considerando l'aumento di conduttività da me verificato per aggiunta di piccole quantità d'acqua, non è affatto lecito attribuire esclusivamente all'acqua, rispettivamente SO_5H_4, il minimo di conduttività dell'acido stechiometricamente assoluto. Così il punto di fusione teorico corretto da Oddo 11.27° è certamente sbagliato perchè questo equilibrio di ioni non è stato preso in oonsiderazione, nè può venir preso in considerazione.

E' dunque stabilito: l'acido assoluto che Oddo pretende corretto con aggiunta di acqua non può dare le proprietà da lui volute, e le proprietà dell'acido assoluto chimicamente omogeneo, cioè costituito di sole molecole SO_4H_2, non si possono nè calcolare, nè estrapolare.

Oddo ponendo in dubbio che il mio acido con massimo punto di fusione e minimo di conduttività sia stechiometricamente assoluto (ciò che naturalmente non si può stabilire per l'inesattezza del metodo) si pone in oontraddizione coi principi della teoria, fondata sulla legge dell'azione di massa dei sistemi liquidi omogenei ed eterogenei ohe io (non interessa se Oddo l'accetti o no) non ho bisogno di dimostrare perchè nota. Se Oddo non vuole riconoscere come assoluto, cioè come chimicamente puro, un acido che non è chimicamente omogeneo, cioè che non consiste di sole molecole SO_4H_2, è addirittura assurdo, come lo mostra il seguente esempio: anche l'acqua assolutamente pura, com' è noto, non è costituita di sole molecole H_2O, ma al contrario è molto fortemente associata ed inoltre è molto debolmente dissociata; nondimeno quest'acqua viene indicata come chimicamente pura, viene rappresentata dalla formola H_2O, è caratterizzata da un massimo del punto di fusione e da un minimo di conduttività, e inoltre non è possibile caloolare il punto di fusione dell'acqua chimicamente omogenea: come per l'acqua, tuttociò vale anche per l'acido solfo-

rico chimicamente puro, con la sola differenza che quest'ultimo è ancor più fortemente pseudoomogeneo che la prima.

E finalmente: la discussione fra Oddo e me ha come oggetto lo stato molecolare dei corpi in acido solforico *assoluto*, come dice il titolo delle nostre discussioni. Conforme a ciò (fatta eccezione dei pochi casi nei quali ho adoperato un acido un po' diluito) ho usato naturalmente un acido per quanto possibile assoluto in tutte le ricerche fondamentali (specialmente nella prima nota). Solo per la difficoltà della preparazione dell'acido solforico ideale, raggiunto il massimo punto di fusione, esso è stato trasformato con una traccia d'acqua in modo che il suo punto di fusione giacesse alcuni centesimi di grado più sotto; ciò corrisponde ad un contenuto di acqua di meno di un centesimo per cento (0.5° = circa 0.008 % di H_2O).

Oddo al contrario adopera sopratutto il suo acido assoluto « corretto » il quale, naturalmente, non è assoluto, e, come ho dimostrato, non è « corretto » in modo giusto; esso contiene più acqua che l'acido che io ho per lo più usato di punto fusione 10°,1-10°,2 (con circa 0.005 % di acqua). Come tutte le proprietà dell'acido, anche il peso molecolare muta notevolmente già per aggiunta di piccole quantità d'acqua. Io non ho contestato che per aumento del contenuto d'acqua nell'acido diminuisca il peso molecolare dei corpi sciolti come solfati; prima di Oddo, ho dimostrato e spiegato ampiamente [1] che i numeri ottenuti con un acido di punto di fusione 10°,1-10°,2 s'accordano meglio tra loro. Non si deve dimenticare che in questo modo ci si allontana sempre più dall'acido assoluto; e questo vale naturalmente tanto più per l'acido « corretto » da Oddo.

Peso molecolare. — L'affermazione di Oddo che i solfati hanno un peso molecolare circa 50 %, è ora, come prima, sbagliata. I pesi molecolari apparenti spesso sono invece considerevolmente più grandi. Questo si verifica in parte per alcune determinazioni di Oddo nel suo acido « corretto », quantunque essi siano già troppo piccoli a cagione dell'acqua contenuta nella soluzione. Nella seguente tabella sono riportati i valori di Oddo per i solfati alcalini (l. c. pag. 193-200) e specialmente i valori iniziali che valgono per le soluzioni diluitissime.

(1) Z. f. phys. chemie *65*. 41 e *65*, 60.

KSO_4H	$NaSO_4H$	NH_4SO_4H
58.6 e 58.2	58.6 e 53.7	58.9 e 55.0

A questo punto ad Oddo, che corregge gli unici errori di cai colo del mio collaboratore D.r Waldemar Fischer [1], sono sfuggiti alcuni errori di calcolo. E mentre correggendo gli errori di Fischer viene migliorata quella deviazione da me stesso notata strana, correggendo gli errori di Oddo il risultato complessivo cambia a disfavore delle sue affermazioni. Ciò vale per il calcolo dei valori del solfato potassico a pag. 200 i cui pesi molecolari differiscono molto dai miei, in vantaggio del peso molecolare metà. ma in sostanza coincidono completamente coi miei se si correggono i suoi errori di calcolo inspiegabili e s'avvicinano più a due terzi che a metà.

$KHSO_4$: Percento del peso molecolare calcolato

Calcolato da Oddo sbagliato [2]	52.6	52.3	52.0	51.1	51.4	50.1	50.0
» da me giusto	60.4	60.0	59.7	58.6	58.9	57.4	57.3
Trovato da me in media [3]	60.0 e 61.0						

E nuovamente Oddo sposta il nocciolo della differenza volendo spiegare e correggere, qui ed in altri casi simili, tali pesi molecolari inconciliabili con le sue affermazioni mediante l'esistenza, fatta risaltare dal mio collaboratore Bergius, di prodotti di addizione (solfato $+ nSO_4H_2$). Si tratta del *fatto* da me dimostrato e da Oddo combattuto, ma confermato indirettamente, che i pesi molecoleri apparenti degli elettroliti giacciono al disopra della metà del calcolato, e non della spiegazione di questo fatto. Oltreciò la spiegazione di Oddo è anche quì insufficiente e ingiustificata: poichè è affatto incomprensibile come il peso molecolare del solfato potassico sia circa il 60 $^0/_0$ del calcolato mentre quello del solfato sodico, secondo l'affermazione di Oddo, ha un valore più piccolo (pag. 200), intorno al 50 $^0/_0$. Inoltre le soluzioni concentrate del solfato dovrebbero mostrare per sensibile legame chimico del solvente, più forte deviazione che le soluzioni diluite, mentre,

(1) Oddo ha fatto ciò in modo non giusto poichè degli otto errori di calcolo, secondo l'asserzione di Oddo l. c. pag. 193, la metà furono causati da dati sbagliati di Oddo.

(2) Ad Oddo è sfuggito di aver citato nella stessa nota alcune pagine prima (pag. 193) le sue prime determinazioni con solfato potassico (**58.6, 55.6, 54.5, 58.2, 55.9, 50.1**) che si scostano dai suoi numeri calcolati erroneamente molto più considerevolmente che dai miei.

(3) **Z. f.** phys. Chemie ***65*, 43.**

anche dalle ricerche di Oddo risulta il contrario. Inoltre i pesi molecolari p. es.: in soluzione acquosa si riferiscono sempre giustamente al sale anidro, perchè non è noto il numero delle molecole di solvente ad esso legate.

Ancora più arbitrarie e sbagliate sono le vedute di Oddo circa il comportamento dei composti d'ossigeno, sciolti come sali di ossonio. Essi all'opposto dei solfati alcalini non dovrebbero avere alcuna tendenza alla formazione di composti di addizione con acido solforico e quindi dovrebbero esser più normali di quelli. Questa supposizione, pure del tutto arbitraria, si basa in parte sulle correzioni sbagliate del peso molecolare degli esteri che Oddo ha fatto; se si sostituiscono i numeri originali giusti, alcuni perfino di Oddo, quantunque però sempre di valore troppo piccolo, essi mostrano che i composti d'ossigeno dànno pesi molecolari considerevolmente superiori, come risulta confrontando i valori medi delle determinazioni di Oddo:

Acetato di etile 55.0 [1]. Cloroacetato di etile 61.4.

E se Oddo per alcuni corpi, p. es.: il dimetilpirone ha ottenuti valori ancora un poco inferiori, i miei valori considerevolmente superiori sono certamente più giusti per le ragioni sopra dette; egli dovrebbe innanzi tutto dimostrare di fronte alla sua asserzione altrettanto precisa quanto infondata « le determinazioni opposte di Hantzsch debbono ritenersi come molto errate » che il dimetilpirone in acido solforico si trasforma in parte in acqua ed in un acido solfonico.

Ciò vale per il peso molecolare delle basi piridiche. I valori di Oddo valgono per i suoi acidi diluiti. per le soluzioni troppo concentrate, e sono calcolati con la costante troppo piccola e quindi sono troppo piccoli; il che a Oddo però nuovamente non impedisce di dichiarare sbagliati i miei numeri e « correggerli » in modo illecito.

Ciò che Oddo chiama « la solita errenea elevatezza delle cifre di Hantzsch (pag. 174) ancor ora dopo le critiche di Oddo rimangono i valori giusti del peso molecolare (apparente) in acido sol-

(1) Gli omologhi superiori studiati da Oddo si colorano in giallo più o meno rapidamente; quindi i numeri di Oddo inferiori ottenuti per essi non sono sicuri.

forico assoluto; i numeri di Oddo al contrario sono spesso troppo piccoli.

Per vedere come Oddo non possegga alcuna autocritica, quando crede di poter difendere le conclusioni sbagliate che derivano dalle sue esperienze basta considerare l'esempio dell'acqua. Oddo ritiene giusto ancor ora il preteso comportamento speciale, preteso perchè esso dà peso molecolare superiore che i corpi sciolti come solfati. Infatti Oddo ha ottenuti i seguenti valori:

Acqua valore medio 58 7 %. Etere 55.4, 53.5, 52.5, 51.8,

Acetato di etile 55.1 % e 55.0 %. Cloroacetato di etile 61.1, 61.8 %.

Come si possa parlare d'un comportamento speciale dell'acqua non è comprensibile per chiunque esamini la cosa obbiettivamente e le ampie discussioni d'Oddo sulle diverse formule di struttura da lui proposte per il composto SO_5H_4 mancano completamente di fondamento. L'acqua vien sciolta come ogni altro composto e specialmente eteri analoghi o ammoniaca, cioè come solfato di idrossonio dissociato $HSO_4 . H_3O$.

Prima di terminare la discussione sulle differenze tra le determinazioni di peso molecolare di Oddo e mie, si deve notare ancora un fatto importante osservato dal dott. F. Bergius colle sue esperienze sulla conduttività in acido solforico assoluto che qui riporto osservando che questo capitolo è dovuto esclusivamente al dott. Bergius che gentilmente lo ha posto a mia disposizione.

Bergius (1) mediante determinazioni di conduttività molto accurate ha trovato che la conduttività molecolare e quindi lo stato molecolare di molti solfati sciolti in acido solforico non è così indipendente dalla concentrazione come si poteva supporre specialmente in base alle mie determinazioni crioscopiche eseguite con soluzioni relativamente diluite.

Anzi non solo le conduttività molecolari che si possono determinare molto esattamente, ma anche i pesi melecolari che si possono determinare meno esattamente per via crioscopica, per lo meno per soluzioni non diluite, diminuiscono al più delle volte sensibilmente con l'aumentare della concentrazione.

Siccome Oddo ha impiegato solo 25-30 gr. di acido solforico mentre io ne ho impiegato 70-90 gr., le misure di Oddo, ciò che

(1) Z. phys. Chem., 72, 338.

non è stato ancora fatto risaltare sufficientemente, in generale non sono senz'altro confrontabili colle mie. Sopratutto Oddo ha studiato soluzioni quasi sempre più concentrate e per lo più così concentrate che per esse non hanno completo valore le leggi delle soluzioni. e ohe ad es. composti tra sostanza sciolta e solvente possono inoltre esercitare un'influenza considerevole nel calcolo.

Se si considerano sotto questo punto di vista due esempi tolti dall'esperienze per la determinazione della *costante*, si ha:

Esperienze di Oddo con cloruro di solforile.

1ª serie di esperienze:					
Conc. molec. in litri:	0,0519	0,0968	0,144	0,213	
Costante crioscopica calc.:	66.5	69,5	70,7	72,0	
2ª serie di esperienze:					
	0,355	0.396	0,452	0,507	0,592
	65,1	65,9	66,9	67,4	67,0

Secondo questa tabella per le soluzioni più diluite si ha un valore della costante che si avvicina al mio 70,0; solo le determinazioni in soluzioni concentrate danno il valore che Oddo ha assunto circa 68; inoltre i valori più piccoli si scostano dai più grandi più del 10 % e nelle due serie di ricerche differiscono considerevolmente.

Al contrario la mia costante è calcolata con valori meno oscillanti e sopratutto con soluzioni diluite: anche per il solfato dimetilico ohe ho studiato variando maggiormente la concentrazione questa non ha mostrato nessuna influenza manifesta come mostra la seguente tabella:

Esperienze di Hantzsch con solfato dimetilico.

Conc. molec. in un litro:	0,01	0,045	0,084	0,155
Costante crioscopica calc:	72,4	70,0	69,8	71,2

Per le ragioni ora esposte il mio valore più grande è quindi più sicuro ohe quello di Oddo più piccolo.

Altrettanto si può dire per *i pesi molecolari.*

Se si calcola i pesi molecolari delle due sostanze di cui abbiamo parlato a proposito della costante, i valori di Oddo per il cloruro di solforile oscillano molto, oltre a ciò in ogni serie di

esperienze essi diminuiscono coll'aumentare della concentrazione e mostrano quindi assai chiaramente che non senza obiezione si può assumere un valore medio calcolato dai diversi valori singoli:

Nella seguente tabella stanno i pesi molecolari corrispondenti alle concentrazioni molecolari sopra riportate:

SO_2Cl_2 peso molec. = 133,9. Esperienze di Oddo.

1ª serie di esperienze:

Peso molec. calc. [E = 68,1]: 137; 131; 129; 127

2ª serie di esperienze:

140; 138; 136; 132; (136)

E confrontando questi valori colle mie serie di esperienze per il solfato dimetilico, si ha:

$SO_2(OCH_3)_2$ Peso molec = 126. Esperienze di Hantzsch.

Peso molec. calc. (E = 70,0) 122; 126; 126; 124.

I pesi molecolari dei solfati, secondo Bergins, appaiono sotto un aspetto alquanto diverso. Secondo le determinazioni di conduttività di Bergius il solfato potassico è l'unico solfato la cui conduttività molecolare non viene influenzata notevolmente dalla diluizione.

In completo accordo sono le determinazioni di peso molecolare di Oddo e le mie, e ciò avviene (corretti gli errori di Oddo prima ricordati) perchè l'errore di concentrazione di Oddo in questo caso non ha valore. Solo l'ultima determinazione di Oddo si allontana molto dalle rimanenti e non è quindi da tener in conto. Ciò appare dalla tabella qui sotto riportata.

In questa tabella come nelle successive Bergius ha disposto i valori di Oddo e i miei secondo l'aumentare delle concentrazioni. Le due prime colonne contengono le concentrazioni della sostanza in per cento in peso. la terza e la quarta le concentrazioni in grammi molecole per litro: le tre colonne successive contengono i pesi molecolari calcolati in base alla mia costante (70,03) e a quella di Oddo (68,07); nelle ultime colonne è riportato il rapporto del peso molecolare trovato rispetto al normale riferito a cento.

O. indica Oddo e Scandola, H. indica Hantzsch.

Diversi errori di calcolo commessi da entrambi gli autori sono stati tolti.

Solfato acido di potassio $KHSO_4$ — Peso mol. 136

Peso %		Conc. mol./litro		Peso molecolare			% del peso mol. normale	
H	O	H	O	H	O		H	O
				E = 70,02	E = 70,02	E = 68,07	E = 70,02	
0,27		0,037		82,0			60,3	
0,51		0,069		85,2			62,5	
	0,735		0,100		82,5	80,0		60,6
	1.002		0,136		80.2	79,5		59,0
1.04		0,141		87,4			65,2	
1,08		0,146		83,0			61,0	
1,29		0,175		78,9			58,0	
	1,56		0,211		78,1	76,0		57,4
1,60		0,217		84,1			61,7	
1,77		0,240		77,5			57	
1.92		0,260		80,0			58,8	
2,00		0,271		81.8			60,2	
	2,22		0,301		76,6	75,6		56,4
2,45		0,332		76,0			55,9	
	2,49		0,338		78,6	76,5		57,8
2,55		0,345		80,0			58,8	
	8,46		0,467		70,3	68,4		51,6

E' affatto incomprensibile, come di fronte a questi valori delle sue stesse determinazioni Oddo possa persistere nell'opinione che i solfati siano sciolti con un peso molecolare metà del normale.

Solfato sodico. — Ha già un comportamento alquanto diverso; come la conduttività secondo le esperienze di Bergius, così il peso molecolare di questo sale varia: con l'aumentare della concentrazione esso diminuisce notevolmente. I valori sotto O. sono tolti, dal secondo lavoro di Oddo e Scandola. Quelli sotto H. dal primo lavoro di Hantzsch.

Solfato acido di sodio $NaHSO_4$ — Peso mol. 120

Peso %		Conc. mol./litro		Peso molecolare			% del peso mol. normale	
H	O	H	O	H	O		H	O
				E = 70,02	E = 70,02	E = 68,07	E = 70,02	
0,359		0,055		80,8			67,4	
0,395		0,061		75,0			62,5	
0.589		0,090		77,0			65,2	
0,691		0,106		73,0			60,9	
	0,743		0,114		72,2	70,3		60,2
	0,977		0,150		64,0	62,2		53,4
	1,68		0,258		68,4	66,4		57,0
	2,12		0,324		64,9	63,1		54,1

Le esperienze di Oddo cominciano per concentrazioni alle quali terminano le mie, i suoi valori lentamente decrescenti sono in continuazione ai miei. Anche in questo caso però sono meno esatti perchè essi non valgono più per soluzioni abbastanza diluite, quantunque essi si avvicinino più dei miei alla metà del peso molecolare calcolato.

Solfato ammonico e solfati analoghi. — Si comportano in modo affatto simile, per brevità non vengono riportate le tabelle relative.

La *piridina*, se si ricalcolano i valori come solfato acido, mostra le stesse particolarità, anzi in grado maggiore come appare dalla seguente tabella. Dei valori di Oddo è tenuto conto solo dei migliori, cioè quelli ottenuti con materiale seccato accuratamente due volte

Solfato acido di Piridina — *Peso mol. 171*

Peso %		Conc. mol./litro		Peso molecolare					% peso mol. normale	
				E = 70,02				E = 68.07	E = 70,02	
H	O	H	O	H		O		O	H	O
				1	2	3	4			
1,35		0,140			109				61,5	
1,38		0,144		112					63,3	
1,82		0,189			104				58,8	
	1,92		0.199			96		93,5		54,1
2,20		0,229		106					60,0	
2,59		0,263			101				57,1	
	2,97		0.809				97,2	94.4		54,9
	3,84		0.399			91		88,6		51,4
	5,31		0.552			88		85,5		49.7
	5,41		0,562				92,5	89,9		52,2

Il peso molecolare s'abbassa da più del 60 % del calcolato a 50 % nelle soluzioni di Oddo molto concentrate.

Questi ultimi valori con i quali Oddo crede aver dimostrato che i solfati sono sciolti con peso molecolare metà del calcolato, non si possono impiegare come chiaramente appare da questa tabella; infatti essi valgono per soluzioni troppo concentrate (4-5 $^1/_2$ %) nelle quali non si può più trascurare l'acido solforico legato alla base, come ha fatto Oddo. Se si tien conto di quest'errore i pesi molecolari aumentano di alcuni per cento, ascendono a più del 50 % e s'avvicinano a quelli trovati da me che valgono per soluzioni diluite e sono quindi più giusti.

La *chinolina e basi analoghe,* secondo le tabelle che non sono qui riportate, si comportano in modo affatto analogo. Anche qui, come sempre, Oddo ha trascurato quelle correzioni, più volte ricordate, che sono necessarie per le sue soluzioni concentrate, e perciò il peso molecolare ch'egli calcola è alquanto più piccolo.

Riassunto.

I pesi molecolari apparenti delle sostanze sciolte come solfati in acido solforico assoluto in media stanno tra metà e due terzi [1], essi mostrano quasi sempre un determinato andamento perchè si abbassano crescendo la concentrazione; però non raggiungono mai la metà in soluzione che possa essere considerata ancora come diluita. La spiegazione sta nella natura pseudomogenea, dell'acido solforico assoluto e nella sua capacità e reazione e può essere basrta su diverse cause.

L'esperienza e l'asserzione di Oddo che i pesi molecolari apparenti s'aggirano intorno 50 °/₀ sono sbagliati. I suoi valori sono in media troppo piccoli. innanzi tutto perchè la sua costante è troppo piccola, secondariamente perchè per lo più ha condotto le sue esperienze in soluzioni troppo concentrate; in terzo luogo perchè ha adoperato un acido assoluto corretto, cioè contenente acqua; in quarto luogo perchè non prende in considerazione i suoi valori più alti, in quinto luogo perchè alcuni risultati sono calcolati erroneamente e da ultimo perchè molte delle sue esperienze sono piene di errori sperimentali quindi sbagliati.

Sbagliata è inoltre l'asserzione che il mio acido con massimo punto di fusione e con minimo di conduttività non sia assoluto, sbagliati sono anche i suoi calcoli circa la proprietà di un acido che secondo la sua opinione assoluto.

Sbagliata è l'asserzione di Oddo, che il suo *acido assoluto corretto* sia privo di anidride, rispettivamente di piroacido, poichè egli non ha operato aritmeticamente in modo esatto applicando la legge dell'azione di massa.

Sbagliate sono infine le esperienze di Oddo con gli esteri degli acidi grassi e col solfato dimetilico e le affermazioni che ne derivano di errori delle mie esperienze, le quali sono al contrario completamente esatte. Gli esteri degli acidi grassi non sono parzialmente scissi nell'acido solforico come afferma Oddo, ma, come

[1] Oddo afferma nuovamente nel suo recente lavoro (pag. 205) « Hantzsch insiste... che tutte le sostanze salificabili diano la pretesa percentuale di molecole di circa due terzi » quantunque nell'ultima replica (Z. f. phys Chemie 68 pag. 208) mi sia già difeso da questo svisamento; questo dimostra con quale insistenza Oddo alteri sopratutto le cose importanti.

io ho dimostrato, sono completamente disciolti come solfati di ossonio dissociati; ed il solfato dimelitico non è come asserisce Oddo disciolto in parte come solfato complesso e come solfato acido di metile ma è disciolto invariato. L'acqua inoltre non assume una posizione particolare secondo quanto Oddo sostiene, ma è presente come solfato di idronio dissociato.

Concludendo: per l'ultimo lavoro di Oddo vale ancora più che per i precedenti: Quanto vi è di esatto in queste 45 pagine è o di poca importanza o non nuovo, e ciò che sembra essere essenziale e nuovo non è esatto.

Segue ora un riassunto dei risultati di F. Bergius.

I pesi molecolari delle sostanze sciolte come solfati a grande diluizione sono quasi indipendenti dalla concentrazione (cioè nelle mie condizioni d'esperienza), con l'aumentare della concentrazione essi si abbassano ad eccezione del solfato potassico (cioè nelle condizioni di esperienza di Oddo); quindi i risultati d'esperienza di Oddo anche se per sè esatti come determinazione di peso molecolare, sono meno giusti che i miei, poichè essi si riferiscono a soluzioni più concentrate. Essi sono troppo piccoli, come pure per lo stesso motivo troppo piccola è la costante di Oddo.

E finalmente: I pesi molecolari delle sostanze sciolte come solfati per le soluzioni diluite, che solo vengono prese in considerazione, non sono la metà del valore normale, come Oddo afferma, ma s'avvicinano a due terzi. Ciò che Oddo al contrario afferma per il solfato potassico che è costante con il variare della concentrazione, viene confutato dalle sue singole determinazioni; per le altre sostanze che variano con la concentrazione è confutato dal fatto che i valori di Oddo valgono per soluzioni troppo concentrate e quindi malgrado la loro eventuale esattezza assoluta non sono giusti come determinazioni di peso molecolare.

Da ultimo ancora una dichiarazione: Oddo fa rimprovero di parzialità alla redazione della Z. f. phys Chemie.

La cosa sta in questi termini: Oddo ha spedito per la pubblicazione il suo primo lavoro di polemica quasi contemporaneamente alle redazioni della Gazzetta Chimica e della Z. f. phys Chemie, ciò fu palese però soltanto dopo che apparirono i relativi fascicoli.

In seguito a ciò la redazione della Z. f. phys. Chemie essendo io attaccato in tutti e due i giornali, mi ha concesso una re-

plica, ma ha respinto la seconda nota polemica di Oddo la quale doveva comparire pure in tutti e due i giornali, poichè essa non accoglie mai simili traduzioni di lavori pubblicati dagli autori altrove.

Sulle proprietà basiche degli Idrazoni.

Nota di R. CIUSA.

(Giunta il 5 maggio 1911).

Gli idrazoni dovrebbero essere delle basi terziarie-secondarie o diterziarie; il carattere basico si conserva però solamente negli idrazoni di aldeidi e chetoni grassi o idroaromatici, mentre è assai affievolito negli idrazoni aromatici.

La differenza di comportamento tra le due classi di idrazoni si può facilmente vedere dal contegno coi polinitroderivati aromatici, e più specialmente dal contegno coll'acido picrico e col cloruro di picrile. Come ho dimostrato in alcune note precedenti gli idrazoni delle aldeidi e chetoni grassi e idroaromatici, forniscono dei picrati gialli [1], mentre gli idrazoni delle aldeidi aromatiche forniscono dei picrati intensamente colorati in rosso-rosso scuro [2], analogamente agli indoli, carbazoli e difenilamina.

Col cloruro di picrile, gli idrazoni delle aldeidi grasse, reagiscono dando luogo a picrilfenilidrazina simmetrica [3].

$$\text{Alch. CH: NHC}_6\text{H}_5 + (\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Alch. CHO} + \text{HCl} + (\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH . NHC}_6\text{H}_5$$

mentre gli idrazoni aromatici nelle stesse condizioni d'esperienza forniscono dei composti d'addizione [4].

Un'altra proprietà comune agli idrazoni aromatici indoli e carbazoli e che deve stare in relazione colla loro analoga costituzione da una parte e colla loro speciale basicità dall'altra è quella di dare col cloranile, in soluzione eterea, una colorazione intensa

(1) Rend. Acc. Lincei, XV, II, 238.
(2) Gazz. Chim. It., *36*, II, 94
(3) Rend. Acc. Lincei, XV, II, 238.
(4) Rend. Acc. Lincei, XVI, I, 410.

qualche volta assai differente per sostanze di costituzione simile.

Per fare la reazione si aggiunge alla soluzione eterea della sostanza in questione un cristallino di cloranile e si scalda: quasi subito si ha la colorazione che sempre, eccezione fatta per lo scatolo, è vivacissima.

Sostanza	Colorazione
Benzalfenilidrazone	Verde
Piperonalfenilidrazone	Verde
m-Nitrobenzalfenilidrazone	Verde
Cinnamilidenfenilidrazone	Verde
Anisalfenilidrazone	Azzurra
Piperonalmetilfenilidrazone	Verde
Benzalmetilfenilidrazone	Azzurra
Difenilamina	Verde-scura
Indolo	Rosso-bruna
α-Metilindolo	Violetta
β-Metilindolo	Rosea-sporca
n-Metilindolo	Azzurra
Pirrolo	Rosso-vino
Carbazolo	Rosso
Tetraidrocarbazolo	Violetta

Questa reazione cromatica può essere impiegata con vantaggio.

Recentemente Hermann Haakh (1) ha fatto osservare che il cloranile è capace di dare dei composti più o meno intensamente colorati con alcuni idrocarburi aromatici.

Tale colorazione è dovuta secondo l'A. alla formazione di composti chinidronici. Anche Schlenk (2) descrive una serie di composti chinidronici del cloranile con basi aromatiche. Non è improbabile che anche cogli idrazoni, col pirrolo, cogli indoli, col carbazolo e colla difenilamina si formino dei composti analogamente costituiti; ad ogni modo tali composti sono assai instabili, perchè non son riuscito ad isolarli.

Per ciò che si riferisce alla salificazione cogli acidi minerali bisogna osservare che gli idrazoni di aldeidi e chetoni grassi danno

(1) Berichte, *42*, 4594.
(2) Ann. 27, *368*, 278.

dei sali abbastanza stabili ed incolori ([1]); gli idrazoni delle aldeidi aromatiche invece le cui proprietà basiche dovute ai due atomi d'azoto sono profondamente modificate, si comportano cogli acidi minerali assai differentemente. Essi son capaci di dare dei sali: ma questi sali sono più o meno intensamente colorati dal giallo al giallo-bruno.

I cloridrati. che sono i più accessibili, si ottengono facendo passare una corrente di acido cloridrico secco nella soluzione eterea secca degli idrazoni sotto forma di una polvere cristallina. Conservati in essiccatore si mantengono inalterati: nel vuoto perdono facilmente l'acido e vengono immediatamente idrolizzati dall'acqua. Per l'analisi il cloridrato fu seccato su porcellana porosa in essiccatore.

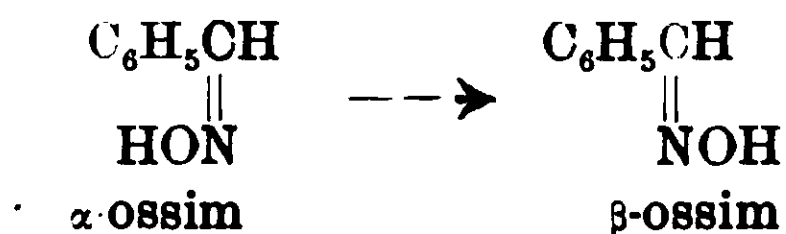
Aldeide	Cloridrato del fenilidrazone gr.	c. cm d. $N/_{10}$ KOH consumati	HCl % calc.	HCl % trovat
Benzaldeide.	gr. 0,1983	8,8	15,69	15,27
Anisaldeide.	» 0,1784	6,9	13,82	14,11
Ald. cinnamica . . .	» 0,1883	6,8	14,08	13,53
Piperonalio.	» 0,2240	8,0	13,20	13,03
m-Nitro benzaldeide .	» 0,1413	5,05	13,15	13,05

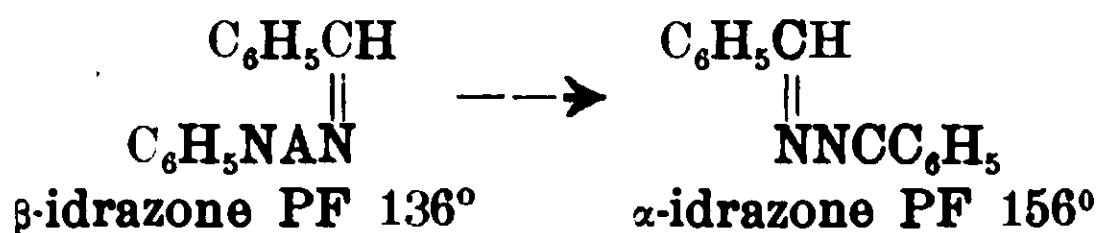
Questi cloridrati a contatto dell'acqua, e più rapidamente in presenza a carbonato sodico danno immediatamente l'idrazone di partenza. Si poteva immaginare che scomponendo i cloridrati a bassa temperatura si potesse avere come avviene per le ossime una trasformazione isomerica. Dall'α-benzalfenilidrazone passando attraverso il cloridrato non son riuscito ad aver neanche traccia del β-idrazone ottenuto per altra via da I. Thiele ([2]). Il cloridrato dell'α-idrazone sospeso in acqua ghiacciata fu scomposto con carbonato sodico raffreddato precedentemente a 0°, ed impedendo ogni elevamento di temperatura. L'idrazone ottenuto sciolto in etere fu precipitato frazionatamente con etere di petrolio: tutte le porzioni fondevano a 156° come l'α idrazone.

Tutto ciò sta in accordo con quanto si sa e si ammette circa la configurazione dell'α e β benzalfenilidrazone da una parte e sulla configurazione dell'α e β benzaldossima dall'altra.

([1]) F Schmidt Ann., *352*, 305.
([2]) J. Thiele e H. Pichard. Berichte, *31*, 1249.

L'α benzaldossima (antio sima) si trasforma per azione dell'ac. cloridrico nella forma β (sinossima).

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5CH & & C_6H_5CH \\ \| & \longrightarrow & \| \\ HON & & NOH \\ \alpha\text{-ossim} & & \beta\text{-ossim} \end{array}$$

Siccome l'α benzalfenilidrazone (PF. 156°) ha la configurazione fumaroide, ed il β-benzalfenilidrazone (PF. 136°) la configurazione malenoide ([1]), se le cose avvengono, come per le ossime dovrebbe essere la forma β che in queste condizioni si trasforma con ac. cloridrico nell'α, e non viceversa.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5CH & & C_6H_5CH \\ \| & \longrightarrow & \| \\ C_6H_5NAN & & NNCC_6H_5 \\ \beta\text{-idrazone PF } 136^\circ & & \alpha\text{-idrazone PF } 156^\circ \end{array}$$

In altre parole nella reazione fra benzaldeide e idrossilamina si forma come primo prodotto la forma malenoide, che si trasforma poi per azione dell'ac. nella fumaroide: la benzaldeide reagisce invece colla fenilidrazina dando immediatamente la forma fumaroide.

Gli aldeidofenilidrazoni aromatici danno anche dei sali colorati coll'acido bromidrico, iodidrico e solforico; col cloruro ferrico danno un sale doppio verde-scuro.

Per ciò che si riferisce alla colorazione dei cloridrati rispetto to alla costituzione delll'aldeide di partenza si può osservare che non pare vi sia una relazione molto stretta.

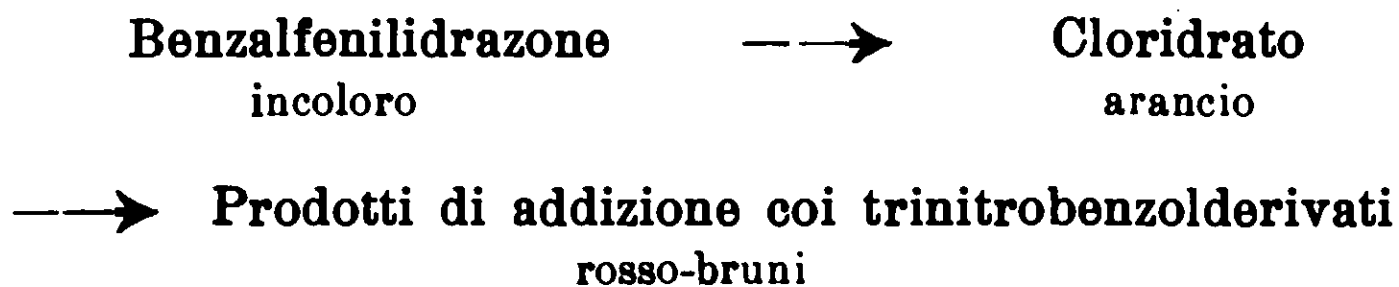
Aldeide di partenza	Colore dell'idrazone	Colore del cloridrato dell'idrazone
Benzaldeide	Bianco	Arancio
Anisaldeide	Bianco	Giallo
Ald. cinnamica	Giallo	Giallo
Peperonalio	Bianco	Arancio
m-nitrobenzaldeide	Arancio	Arancio

Il che indica che molto probabilmente le cause che generano la colorazione dei cloridrati sono differenti da quelle che generano la colorazione degl'idrazoni.

([1]) Ved. a questo proposito R. Ciusa e U. Pestalozza, Rend. Acc. Lincei, XVIII. II, 90.

Se ora si considera lo schema:

Benzalfenilidrazone ——> Cloridrato
incoloro arancio

——> Prodotti di addizione coi trinitrobenzolderivati
rosso-bruni

si può pensare che la colorazione intensa di questi ultimi prodotti di addizione sia una conseguenza da una parte dell'*alocromia* degli idrazoni e dall'altra della natura stessa dei nitro derivati (1).

Questa *alocromia* ricorda quella delle tri — e tetraarilidrazine (2) e delle triarilamine (3).

Questa analogia è resa molto probabile secondo me dal contegno degli idrazoni rispetto all'acido cloridrico gassoso a caldo. Facendo passare una corrente di acido cloridrico secco nella soluzione toluenica secca bollente del benzalidrazone, il precipitato arancio del cloridrato acquista quasi subito una colorazione verde. Questo precipitato è formato da diverse sostanze *clorurate* che non si riesce a separare; ricristallizzando il precipitato dall'acido acetico glaciale, si ottiene una sostanza verde smeraldo fondente a 225°, che alla analisi dà dei numeri corrispondenti a quelli richiesti dalla formula $C_{21}H_{25}N_5Cl_2$. Non è impossibile però che si tratti di sostanza non pura.

Nel toluolo da cui si separa la sostanza verde si riscontrano molte sostanze fra le quali ho potuto riconoscere il *deidrobenzalfenilidrazone* ed il *dibenzaldifenilidrotetrazone* di Minunni. Analoghi risultati si ottengono se si tratta il benzalfenilidrazone con la soluzione acquosa concentrata di acido cloridrico. Immediatamente si ha la colorazione arancio del cloridrato: riscaldando con precauzione, l'idrazone si scioglie completamente e si sente l'odore della benzaldeide; contemporaneamente si separa una sostanza bruna, che

(1) Analoghe considerazioni non si possono fare evidentemente per i composti d'addizione dei poli nitroderivati aromatici con gl'indoli carbazoli diarilamine composti aromatici a catena laterale propenilica (G. Bruni Gazz. chim. ital. *34*, 2°, 474) ecc. tutti egualmente colorati; sarà necessario confrontarne lo spettro d'assorbimento per vedere se la loro costituzione sia o no simile a quella dei composti d'addizione cogli idrazoni aromatici.

(2) Heinrich Wieland Berichte *39*, 1499; *40*, 4260; *41*, 3478; St. Gambaarjn, *41*, 3507.

(3) H. Wieland e Reischk Berichte *41*, 3673.

(4) Hantzsch e Schwab Berichte, *34*, 829.

sciolta in alcool impartisce a questo una colorazione verde-scura e che è identica a quella che si ottiene per azione dell'ac. cloridrico gassoso a caldo sulla soluzione toluenica dell'idrazone.

Se ora si considera il modo di comportarsi delle tetrarilidrazine rispetto agli acidi si vede che tra questo contegno e quello degli idrazoni si può stabilire un parallelismo completo.

Nelle tetrarilidrazine si ha (loc. cit.) per azione dell'acido cloridrico un'acidolisi.

$$(Ar)\ N_2 N (Ar)_2 = H\ Cl = (Ar)_2 NH + Cl\ N (Ar)_2.$$

La seconda molecola dell'idrolisi si condensa con sè stessa dando luogo a seconda che esistono o no delle catene laterali in posizione *para* a composti fenazinici o a derivati della trifenilamina.

Per gli idrazoni si può prevedere che in un primo tempo si abbia un'acidolisi ed in un secondo tempo una condensazione; non essendo però ancora ultimato lo studio di questa reazione ogni previsione va fatta con le più ampie riserve.

Intanto debbo far notare che tutti gli idrazoni aromatici cogli acidi, e specialmente all'aria o meglio in presenza di ossidanti si colorano più o meno facilmente in verde [1]. Potrebbe anzi darsi che nella reazione fra acidi e idrazoni oltre che la condensazione fenazinica si abbia un'ossidazione. Una soluzione di benzalfenilidrazone in ac. solforico conc. diventa verde azzurra per piccole quantità di ac. nitrico, e nitrati, come la difenilamina.

Azione di soluzioni alcaline su composti organici triclorurati

Nota di G. BRESSANIN e G. SEGRE'.

(*Giunta il 2 agosto 1910.*)

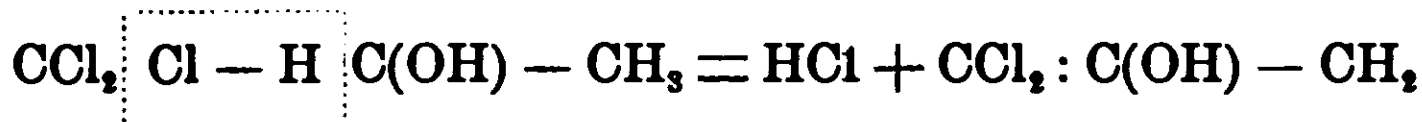
Nella pubblicazione sui metodi d'analisi per i prodotti farmaceutici edita dalla casa «Bayer» è citato per l'alcool tricloroisopropilico, noto in commercio col nome di *isoprale*, lo svolgimento

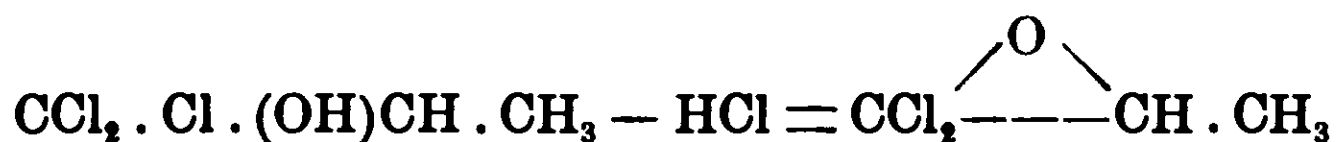
[1] Vedi p. p. es. E. Fischer, B. 21, 3218; R. Chewers e R. Müller B. 41, 4230. Tutti gli apparecchi dove si è lavorato con idrazoni aromatici acquistano dopo un certo tempo una colorazione verde azzurra, specialmente in presenza di vapori di ac. nitrico, cloro ecc.

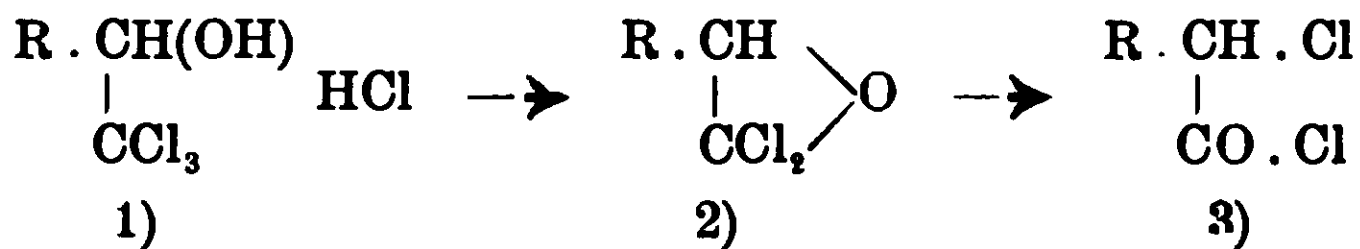
di un gas, quando il prodotto è posto a contatto di soluzioni alcaline. Contemporaneamente dal liquido si separa un olio giallo. Non viene accennata nè la natura del gas, nè quella dell'olio.

Si è riscontrato che il gas che si svolge è ossido di carbonio e che il prodotto della reazione dà nettamente la reazione aldeidica. (1) Questo conferma un lavoro di Mossler (2), di cui siamo poi venuti a cognizione, secondo il quale dall'alcool tricloroisopropilico, per l'azione della potassa, si eliminerebbe una molecola di H Cl formandosi il composto instabile $CCl_2 : C(OH) . CH_3$ che si decomporrebbe sotto l'azione della potassa, dando aldeide e ossido di carbonio:

$$CCl_2 \boxed{Cl - H} C(OH) - CH_3 = HCl + CCl_2 : C(OH) - CH_3$$

$$CCl_2 : C(OH) . CH_3 + 2 KOH = H_2O + CO + 2 KCl + CHO . CH_3 .$$

E' possibile però che l'eliminazione di H Cl avvenga tra l'atomo di H dell'idrossile e un atomo di cloro, secondo la seguente equazione, decomponendosi anche qui il prodotto instabile, in aldeide e ossido di carbonio:

$$CCl_2 . Cl . (OH)CH . CH_3 - HCl = CCl_2 \overset{O}{\frown} CH . CH_3$$

Infatti in uno studio sull'azione della potassa sul tricloro-metil-fenil-carbinol, è citato per l'andamento della reazione il seguente schema (3) di Favorsky:

$$\underset{1)}{\begin{matrix} R . CH(OH) \\ | \\ CCl_3 \end{matrix}} \; HCl \longrightarrow \underset{2)}{\begin{matrix} R . CH \\ | \\ CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!O} \longrightarrow \underset{3)}{\begin{matrix} R . CH . Cl \\ | \\ CO . Cl \end{matrix}}$$

In tal caso non si ha sviluppo di ossido di carbonio a causa della susseguente trasposizione di un atomo di cloro, mentre nel nostro caso la reazione si arresterebbe al prodotto 2) che reagirebbe tosto con la potassa.

(1) L'olio giallastro è in massima parte costituito da isoprale fuso.

(2) G. Mossler: Monatshefte für Chemie, *29*, 583-90.

(3) J. Jocicz: Synthese von sekunädren α-trichlorcarbinolen und ihr Verhalten gegen Kalilauge. - Central Blatt (1897) I, 1013. Journal d. phys. chem. Ges., *29*°, 97-108.

Ma si può anohe ammettere che la decomposizione avvenga per rottura immediata della molecola, formandosi in tal caso aldeide e cloroformio. E Desgrez (1) ha osservato che per azione di soluzione acquosa di potassa su cloroformio, si ha svolgimento di ossido di carbonio.

Mossler (2) ha studiato l'azione della potassa *alcoolica* sul cloroformio. Egli ha osservato lo sviluppo di ossido di carbonio, sviluppo che era stato osservato, prima ohe da lui, da Geuther (3), di cui è giusto riconoscere la priorità.

Mossler che ha considerato *soltanto* l'azione della potassa alcoolica sul cloroformio, spiega la formazione di ossido di carbonio, ammettendo che dal cloroformio si elimini una molecola di acido cloridrico e che il residuo $C\,Cl_2$, allo stato nascente reagisca coll'alcool dando un estere labile $C\langle {O\,.\,C_2H_5 \atop O\,.\,C_2H_5}$, per decomposizione del quale si avrebbe la formazione dell'ossido di carbonio. Avendo però Desgrez, come fu sopra accennato, notato lo sviluppo di ossido di carbonio, da soluzione acquosa di potassa e cloroformio, reazione la veridicità della quale noi abbiamo confermato, nulla impedisce anche di ammettere l'immediata formazione di aldeide e cloroformio, dal quale tosto colla potassa si avrebbe lo sviluppo di ossido di carbonio.

Comunque sia, è sorto naturale il desiderio di provare se la reazione avvenga con composti triolorurati analoghi.

Si è scelto un composto che, analogamente al cloroformio, si forma in presenza di potassa, ed è pure analogo all'isoprale per la sua costituzione: l'acetoncloroformio (4).

Conformemente alle prêvisioni, per azione di potassa diluita ($10\,^0/_0$) si ha sviluppo di un gas che fu identificato per ossido di carbonio per l'assorbimento avvenuto con cloruro rameoso ammo-

(1) A. Desgrez: « Sur la décomposition du chloroforme, bromoforme et chloral par la solution de potasse ». Comptes rendus de l'Académie des Sciences, *125*, 780.

(2) Mossler: Ueber die Zersetzung von Cloroform durch alkoholischen Laugen. - Monatshefte f. Chemie, *29*, 573 81.

(3) Geuther: Ueber die Zersetzung des Chloroform durch alkoholische Kalilösung. A., *123*, 121. - Trattato di chimica organica. P. Spica, pag. 68.

(4) Willgerodt: Ueber die Einwirkung ätzender alkalien auf halogenierte Verbindungen in Acetonlösungen. Berichte *14*⁰, 2451.

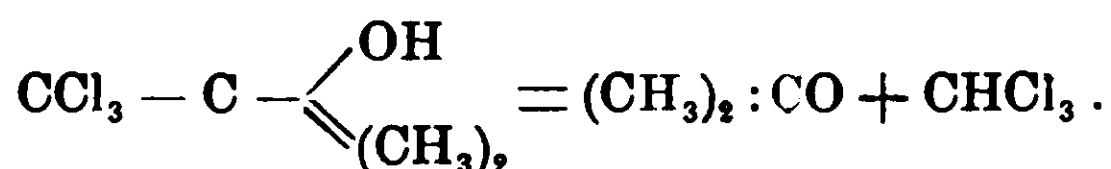
niacale, per la precipitazione delle soluzioni palladose, e per il fatto che bruciò con fiamma azzurra dando anidride carbonica.

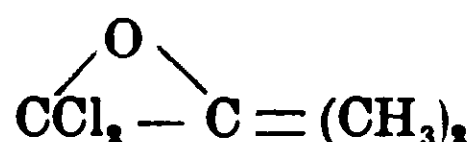
Nel prodotto della reazione si riscontrò la presenza dell'acetone.

La determinazione quantitativa dell'ossido di carbonio, fatta mediante il gasvolumetro di Lunge, diede i seguenti risultati:

peso sostanza	cm^3 CO (Corretto)	CO *in una grammi-molecola* Trovato	Calcolato
Gr. 0,1155	12 = Gr. 0,0150	Gr. 23,05	Gr. 28
» 0,1335	14 = » 0,0175	» 23,34	
» 0,2350	24,8 = » 0,0310	» 23,43	
» 0,1450	15,1 = » 0,0189	» 23,13	

La decomposizione avviene dunque anche qui, *prevalentemente* secondo l'equazione:

$$CCl_3 - C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown (CH_3)_2 \end{matrix} = (CH_3)_2 : CO + CHCl_3 .$$

Si potrebbe forse ammettere che, analogamente a quanto fu sostenuto da Jocicz e da Favorsky per il triclorometil-fenil-carbinol, si abbia anche qui una preventiva eliminazione di acido cloridrico, con formazione del seguente composto instabile biclorurato:

$$\overset{\diagup O \diagdown}{CCl_2 - C} = (CH_3)_2$$

per decomposizione del quale si avrebbero alla fine acetone e ossido di carbonio.

Attualmente continuiamo delle esperienze in questo campo per potere conoscere meglio l'andamento di questa reazione.

Istituto di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Padova - Giugno, 1910.

Azione del solfito e del bisolfito di sodio sopra alcuni coloranti azoici.

Nota di R. LEPETIT ed E. LEVI.

(Giunta il 16 agosto 1910).

Uno di noi in un piego suggellato (¹) aperto nel 1908 aveva descritto sin dal 1893 la preparazione di varie materie coloranti alcune delle quali dirette per cotone derivanti dalla p. nitranilina.

La caratteristica delle precedenti note consiste nella facile riduzione del gruppo NO_2 senza reazioni secondarie con solfuro di sodio, in materie coloranti della formola generale.

$$\overset{1)}{NO_2} . C_6H_4 - \overset{4)}{N} = N . R$$

e ridiazotazione del corrispondente amido derivato potendosi per copulazione con un componente, ottenere quantitativamente una grande varietà di coloranti della formola generale

$$R' - N = N - C_6 H_4 N = N - R$$

ove R' R possono essere eguali o diversi e rappresentano un componente della serie del benzene o della naftalina, ecc.

Ci parve interessante di indagare, sia del punto di vista pratico che da quello scientifico, se si poteva ottenere un eguale risultato mediante l'azione del solfito o del bisolfito di sodio sui composti $NO_2 - C_6 H_4 - N . = N. R$. L'azione riducente del solfito e del bisolfito è per lo più accompagnata da la introduzione di un gruppo SO_3 H nei nitro o nitroso derivati trattati; e tale azione fu anche oggetto di parecchie pubblicazioni e brevetti di cui citeremo solo alcuni.

Nietzki e Hellach (⁴) ottennero trattando il meta binitrobenzolo con solfito sodico, l'acido paramido ortonitro benzolsolfonico; la ditta Meister Lucius prese pure un brevetto sullo stesso argomento; (⁵) la Società anonyme des matieres colorantes de St. Denis prese un

(¹) R. Lepetit, Bulletin de la Soc. chimique de Mulhouse n. 19, 1909, Vedi anche Rendiconti della Soc. chimica italiana nuova serie II, I, 59.

(²) Ber. der deutschen chem. Ges. 29 *3*, 2448.

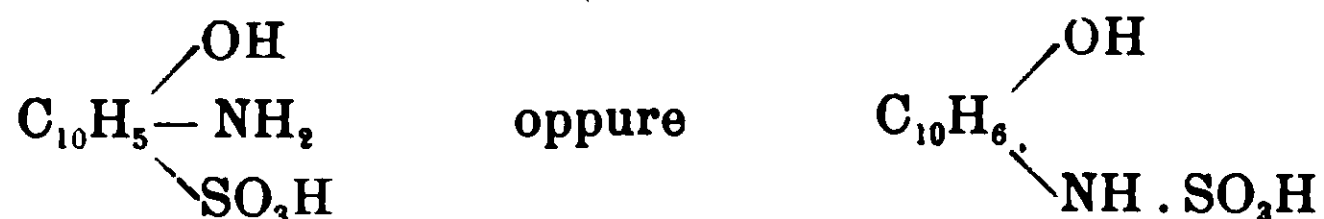
(³) D. R. P. 62,950.

(⁴) D. R. P. 99,223.

(⁵) Journal f. pratkische Chem. II, 44,513.

brevetto per il trattamento della metanitrobenzaldeide con solfito ottenendo così la metamidobenzaldeide solfonata; la ditta Geigy brevettó il trattamento della nitrosodimetilanilina con bisolfiti ottenendo amidodimetilanilina solfonata e composti più complessi.

Lo Schmidt [1] facendo agire anidride solforosa o bisolfito di sodio sul nitrosonaftolo 1-2 ottenne un acido aminonaftosolfonico o naftolsolfominico e lascia quindi incerte le due formole

$$C_{10}H_5 \begin{cases} OH \\ NH_2 \\ SO_3H \end{cases} \quad \text{oppure} \quad C_{10}H_6 \begin{cases} OH \\ NH \cdot SO_3H \end{cases}$$

mentre Böniger [2] diede la dimostrazione che è esatta la prima ipotesi.

Sin quà abbiamo riassunta l'azione del solfito sul gruppo nitro o nitroso; meno studiata è l'azione sui derivati azoici. Il primo a interessarsene fu Zinin [3] il quale afferma che l'azobenzolo fornisce per trattamento con SO_2 della benzidina. E' lecito supporre che si formi intermediariamente dell'idrazobenzolo $C_6H_5 . NH . NH . C_6H_5$ o il derivato solfonato.

$$C_6H_5 . NH . N (SO_3H) . C_6H_5$$

tanto l'uno che l'altro si trasformano per semplice trattamento con acidi in benzidina o benzidina solfonata. La formazione di benzidina solfonata viene affermata dallo Spiegel [4] il quale ottenne dall'azobenzolo della benzidina solfonata e dal dicloramidofenolazo β naftolo un derivato idrazosolfonato, l'azarina [5]. Infine Nölting ammette lui pure per la narceina la formola

$$C_6H_4 \begin{cases} SO_3Na \\ -NH-N(SO_3Na)-C_{10}H_6 . OH \ (\beta) \end{cases}$$

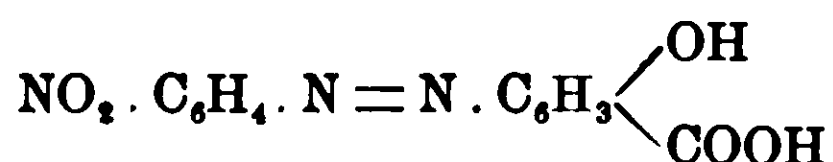
d'un idrazocomposto solfonato.

Emerge da questi lavori come l'azione del bisolfito sia sempre accompagnata da riduzione e da introduzione di SO_3H, sia che si

(1) Ber. d. deutschen chem. Ges. 27, 1, 23 e 27 3 3050.
(2) Lieb'g's Annalen 85 328.
(3) Berichte der deutsch. chem. Ges. 18, 1479.
(4) D. R. P. 29,067.
(5) Moniteur scientifique 1886 (319).

tratti di una semplice addizione, sia di un'azione più profonda e si può affermare che si tratta realmente di un'azione generale.

Gli autori citati hanno operato a temperature non elevate, noi nelle nostre esperienze abbiamo esperimentate temperature basse ed elevate; lo scopo nostro era di vedere se il nitrogruppo del composto

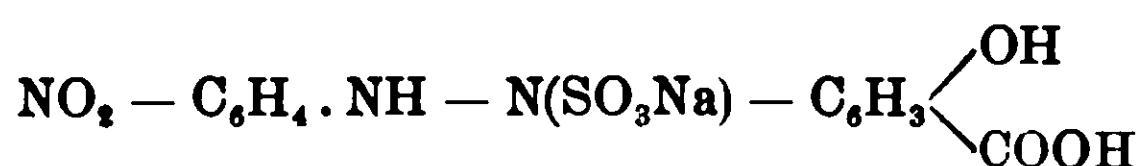
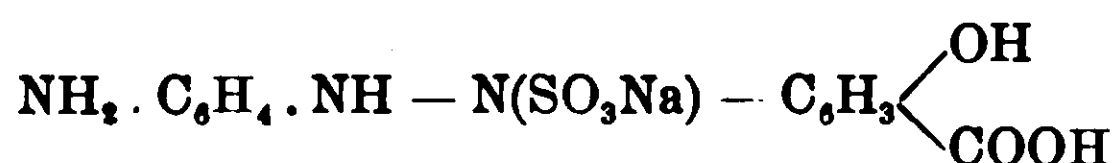
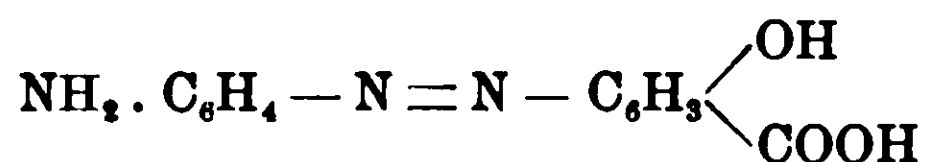
$$NO_2 . C_6H_4 . N = N . C_6H_3 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$$

si sarebbe ridotto passando per l'idrazocomposto

$$NO_2 - C_6H_4 . NH - N(SO_3Na) - C_6H_3 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$$

dando poi

$$NH_2 . C_6H_4 . NH - N(SO_3Na) - C_6H_3 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$$

e quindi per ebollizione con acidi

$$NH_2 . C_6H_4 - N = N - C_6H_3 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$$

identico al prodotto ottenuto mediante l'azione del solfuro sul-l'acido p-nitrobenzolazosalicilico.

I primi risultati di natura complessa ci fecero poi estendere lo studio a composti più semplici come all'acido benzolazosalicilico e a qualche altro colorante.

I.

Azione del solfito e del bisolfito di sodio sull'acido p.nitrobenzolazo-salicilico (Giallo Alizarina R).

α) Azione del solfito di sodio.

Per la reazione con solfito, prima di poter arrivare a un metodo preciso di lavorazione, furono tentate vario prove. Avevamo sempre un liquido giallastro, da cui, cacciata tutta l' SO_2, non ottenevamo che poche quantità di un prodotto grigiastro misto a grandi quantità di materie resinose.

Il prodotto grigiastro fu poi sempre purificato con gravi per-

dite riuscendo ad eliminare la sostanza resinosa, il metodo più pratico per ottenerlo è il seguente:

Grammi 500 di pasta al 30 % circa del colorante (conosciuto anche sotto il nome di giallo d'alizarina R) sospesi in un litro di acqua furono trattati con 300 gr. di solfito in cristalli e bollito durante 3 ore con refrigerante a ricadere. In principio la reazione è tumultuosa e poichè fu notato uno svolgimento di ammoniaca questa fu trattenuta mediante HCl normale in un tubo di Peligot si constatò nelle tre ore la formazione di gr. 0,07 di NH_3, ma lo sviluppo non accennò a cessare per quanto si prolunghi l'ebollizione. La soluzione è dapprima rosso-vinoso e passa al bruno giallo stabile dopo 3 ore. Si eliminano per filtrazione alcune impurità resinose e lasciando raffreddare si ottiene un deposito cristallino bruno verdastro che ricristallizzato fonde a 146°, come la p. nitranilina e diazotato e copulato con β-naftolo dà lo stesso colorante della p.nitranilina azonaftolo in modo da non lasciare dubbi sull'identificazione.

Il prodotto pesa gr. 33,5; quantità ben lontana da quella del prodotto di partenza! La soluzione, che si presenta colorata in bruno-rosso, dà, trattata con 50 cm^3 di acido acetico e 100 di HCl a 19 Bé, specialmente dopo prolungata, energica agitazione, una pasta violacea, che, asciugata, non offre punto di fusione e che è insolubile in H_2O, solubile invece in alcool e in acido acetico glaciale. Ma nè da questi solventi nè dagli altri più comuni non la ottenemmo mai cristallizzata. Solo una volta potemmo purificare il prodotto, neutralizzando con NH_3 e $(NH_4)_2CO_3$ e aggiungendo cloruro ammonico. Avemmo così un sale di ammonio in aghetti verdastri, che, non resistettero però a una seconda cristallizzazione. Una identificazione per via di analisi sarebbe dunque stata impossibile, se la soluzione del prodotto in alcali non avesse ricordato pel suo colore quella del sale di sodio dell'acido di partenza ridotto con solfuro. Però prove di tintura su lana mordenzata all'ossido di cromo danno colorazioni un po' più cariche benchè della stessa « nuance ».

Questa debole differenza poteva dipendere da impurità di nitroazocomposto inalterato come anche dalla presenza di un idrazocomposto solfonato all'azoto che nei vari trattamenti rigenerasse lo stesso azocomposto primitivo. Fino a un certo punto, infatti

dopo varie purificazioni da soluzione alcalina e successiva aggiunta di acido, fu riscontrata la presenza di zolfo.

Per prove di paragone fu preparato dell'acido acetamino-benzolazosalicilico, nella solita maniera, da p. amido acetanilide e il prodotto ottenuto fu saponificato con soda. La pasta così preparata assomiglia a quella della reazione, ma cristallizza facilmente da soluzioni sature di acetato di sodio, e da alcool acquoso in cristalli del p. f. 217°-218°. Per avere una prova sicura di purificazione acetilammo il nostro prodotto, bollendo per un'ora gr. 20 di pasta ben asciutta con gr. 60 di anidride acetica e gr. 15 di acetato fuso. Dalla soluzione ottenuta per aggiunta di acido acetico avemmo un prodotto cristallino con p. f. 224° e dopo cristallizzazione da alcool 227°-228°. L'acido acetamidobenzolazosalicilico preparato dall'amidoacetanilide, ricristallizzato pure da alcool ha il p. f. 230°.

Saponificando ancora con NaOH l'acetilderivato preparato dalla pasta viola arrivammo finalmente a un prodotto che cristallizza da soluzioni sature di acetato di sodio in cristalli bruni dal p. f. 215°-216°.

Così rimane dimostrata l'identità della pasta viola col cloridrato dell'acido p-aminobenzolazosalicilico.

La soluzione madre, da cui quest'ultimo fu separato, venne concentrata a piccolo volume, e depositò una massa cristallina grigia (gr. 42) mista a molto sale inorganico.

Per successiva concentrazione si ottiene ancora 70 gr. di una miscela di sali inorganici e di pasta organica di colore nerastro, oltre ad altra soluzione molto scura.

Le due porzioni di 42 e 70 gr. furono ridisciolte in acqua bollente ed è notevole che occorre più del doppio d'acqua del volume in cui il tutto era primitivamente disciolto; ciò lascia presumere una trasformazione dovuta probabilmente all'eliminazione di SO_2.

Il fatto della minore solubilità si verifica pure, analogamente, nella reazione con bisolfito sodico sul giallo d'alizarina R. bollendo con HCl come verrà detto a suo tempo.

Anche Nietzki e Hellach nel loro lavoro sull'azione del bisolfito su dinitrobenzolo ([1]) osservarono che acidificando con HCl a freddo il prodotto della reazione, si ottiene pochissimo amidocomposto, e che invece lo si ottiene in discrete quantità se si fa bollire.

([1]) Berichte der deut. chem. Gesel. 29 (3) 2448.

Questa circostanza gli autori riferiscono a formazione di composti intermedi (acidi solfoaminici?) che non riuscì loro d'isolare.

Per successive cristallizzazioni da alcool ed acqua acidulata con HCl e trattamento con nero animale si ottengono finalmente dei bellissimi aghi bianchi sericei, pochissimo solubili in acqua, che ricordano l'acido salicilico, pochissimo solubili in tutti i solventi organici, facilmente solubili in alcool con intensa fluorescenza verde. La soluzione acquosa dà con $FeCl_3$ una bella colorazione rosso ciliegia e riduce le soluzioni d'argento ammoniacale.

Il prodotto trattato con una soluzione di alcali concentratissima e bollita a lungo dà soluzioni rossiccie con « nuance » violetta ai bordi caratteristica.

Non presenta punto di fusione, ma carbonizza e il carbone residuo stenta assai ad abbruciare.

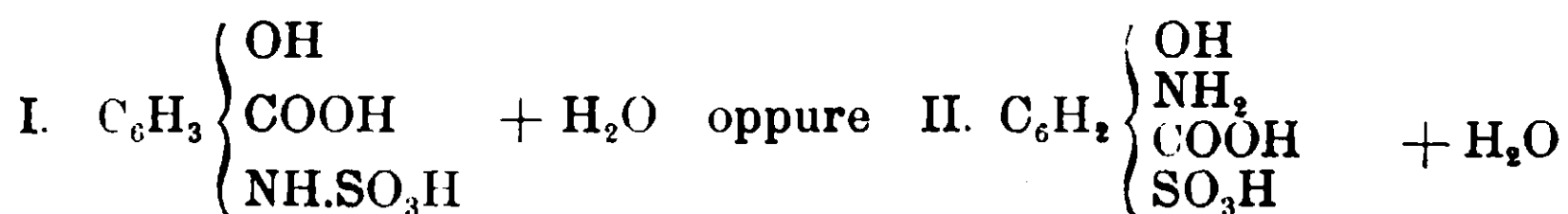
Il composto tenuto per ore 8 e $^3/_4$ a 120°-130° subisce una perdita di peso che corrisponde all' *8,135* % di H_2O di cristallizzazione.

Contiene azoto e solfo.

Trovato %:	C	H	N	S	H_2O
	33.47	4.26	5.94	15,17	8,135
	33,35	4,12	5.91	14,92	

Calc. %: C = 33,33 : H = 3,36 : N = 5,55 ; S = 12,7 ; H_2O = 7,14.

I risultati delle analisi lasciano dedurre una delle seguenti formole :

$$\text{I. } C_6H_3\begin{cases}OH\\COOH\\NH.SO_3H\end{cases} + H_2O \quad \text{oppure} \quad \text{II. } C_6H_2\begin{cases}OH\\NH_2\\COOH\\SO_3H\end{cases} + H_2O$$

I valori in più per l'H_2O e per lo solfo possono essere dati dall'essere la sostanza ancora un poco umida e impura e il contenuto eccessivo in zolfo da solfato di calcio, ancora presente malgrado ripetute purificazioni, proveniente dalle soluzioni impiegate.

Data la facilità con cui il prodotto fornisce un acetilderivato e si lascia diazotare, la prima formola è da eliminarsi, tanto più che non si arriva a trasformare il prodotto in acido amidosalicilico mediante eliminazione di SO_3H come avverrebbe facilmente da un acido solfaminico.

Si deve ammettere dunque come giusta la forma, quella di un acido amidosalicilsolfonico.

Un sale acido fu ottenuto da U. Mandt ([1]) mediante l'azione di stagno e acido cloridrico su acido nitrosalicilsolfonico; ma l'autore non ne descrive alcuna proprietà e non ne ebbe sali ben definiti e cristallizzati.

Un sale di calcio con 5 mol. d'acqua ottenne invece ben cristallizzato da un isomero che si forma solfonando con H_2SO_4 dell'acido amidosalicilico.

Dopo Mandt, J. Türner ([2]) ottenne un brevetto per la preparazione di acido amidosalicilsolfonico da acido nitrosalicilico mediante l'azione del bisolfito di sodio. L'acido libero viene descritto come una polvere grigia poco solubile in H_2O. solubilissima in alcali.

Ora è strano che ai due autori non si sia presentato il fenomeno della fluorescenza, che pure costituisce una caratteristica così peculiare del nostro prodotto. Per togliere ogni dubbio, ritenemmo quindi utile rifare le loro esperienze:

L'acido aminosalicilico fu preparato col metodo dato da Armin Fischer ([3]) per trattamento dell'acido benzolazosalicilico con stagno e acido cloridrico; gr. 5 del prodotto purificato furono scaldati a 150 per $^3/_4$ d'ora con gr. 20 di H_2SO_4 conc. (non fumante) fino a soluzione completa.

Per diluizione con acqua ottenemmo un prodotto identico al nostro (purificato gr. 0.5) con tutti i suoi caratteri compresa la fluorescenza, che si presentava poi oltremodo spiccata nelle acque madri forse per la presenza di acido polisolfonici che non potemmo isolare.

Benchè il rendimento sia stato così scarso pure la preparazione eseguita dà una prova di più che il nostro prodotto è acido aminosalicilsolfonico.

Altrimenti riuscì la ripetizione dell'esperienza di Türner:

L'a. 5.nitrosalicilico fu preparato nel solito modo per nitrazione, sia con HNO_3 fumante, sia con vapori nitrosi, dell'acido salicilico, come è detto da Hübner ([4]). Si ebbe la mescolanza dei due isomeri, 5 nitro e 3 nitro, che furono separati per la diversa solubilità del sale di potassio.

([1]) Berichte der Deut. Ch. Ges. 10-1701.
([2]) Cent. Blatt. a. II°, 710.
([3]) Berichte der Deut. Ch. Gesell. 32.81.
([4]) Liebigs Annalen 195, 6.

Di speciale in questa preparazione va solo notato che ottenemmo per ripetute cristallizzazioni anche un terzo isomero con p. f. 213°, isomero la probabilità della cui esistenza, è messa in dubbio da Hübner e Hall (1).

Circa gr. 5 di acido 5 nitrosalicilico purissimo vennero trattati con gr 30 di bisolfito a 30 Bé. prima all'ebollizione poi in autoclave per 3 ore a 130.

Non ottenemmo che sale minerale e una soluzione scura che alcalinizzata, svolge NH_3 mentre si colora in un bei verde che per diluizione vira al bleu. Che cosa si sia formato non ci è dato ancora di poter dire; è probabile però che siano avvenuti fenomeni analoghi a quelli che incontreremo più avanti nella reazione del bisolfito sul giallo d'alizarina. In ogni modo pel nostro scopo è sufficiente la ripetizione dell'esperienza di Mandt.

L'acido amidosalicilsolfonico da noi ottenuto si presenta in due forme cristalline: l'una di lunghi aghi sericei, l'altra di cubetti minuti e pesanti, che si ottiene dalla prima per lungo stare a sè della soluzione satura. Di sali ben definiti colle basi pesanti e leggere non ne potemmo ottenere, e cogli acidi avemmo ben cristalzato solo un arseniato in aghetti rosati.

L'acido si acetila difficilmente e con grande eccesso di acetato fuso. Si ottengono così soluzioni brune fortemente fluorescenti in bleu, da cui per concentrazione e per trattamento con alcool precipita il sale di sodio deil'acetilderivato con 1 mol. d'acqua di cristallizzazione

Trovato $^0/_0$: C 30,10; 29,90; H 3,29; 3,22; N 4,26.
Calcolato $^0/_0$: C 30,26; H 2,75; N 4,15.

Dal sale di sodio non potemmo ottenere l'acido libero perchè si saponifica già a freddo pel trattamento con soluzioni diluite di HCl. Ottenemmo invece un sale di Ba con 1 H_2O non cristallizzato, ma purificato per concent. della soluzione acquosa e aggiunta di alcool:

Trovato $^0/_0$:	C	H	N	Calcolato $^0/_0$ per sale di bario con 1 H_2O	
	23,86	2,15	3,59		C = 23,83
					H = 2,103
					N = 3,27

Riassumendo:

per l'azione del solfito su acido nitrobenzolazosalicilico abbia-

(1) Berichte der Deut. Ch. Gesell, 7 (1320).

mo acido p.amidobenzolazosalicilico, scomposizione in p.nitranilina, e un acido aminosalicilsolfonico con svolgimento di NH_3.

Quest'ultima può derivare da ulteriore azione del solfito su uno o sui due prodotti della scissione. Questi infatti non si ritrovano mai nella loro totalità; e che ulteriormente si siano trasformati in derivati del p.amidofenolo, e specialmente forse in a.amidofenoldisolfonico, lo farebbe supporre la spiccata fluorescenza bleu che presentano le acque madri della reazione dopo separazione di acido amidosalicilsolfonico.

*
* *

Prudhomme e Nölting per la preparazione dei loro idrazocomposti operano a temperatura di 80°-90 e il Böniger nelle sue esperienze opera pure alla bassa temperatura di 30°-40°.

Cercammo così pur noi di avere la riduzione semplice del gruppo nitrico operando non più all'ebollizione, ma a temperatura non oltrepassante gli 80° C. e raggiungemmo lo scopo, perchè da 20 gr. di giallo d'alizarina R dopo riscaldamento a 40° 50° C. per ore 8 con gr. 40 di solfito e a 60°-70° per ore 15 (con aggiunta di altri 20 gr. di solfito) non rimase più che un grammo di prodotto tale e quale, e non si verificò la scissione solita che in grado piccolissimo. E l'una cosa e l'altra si sarebbero forse potute evitare, prolungando il riscaldamento ancora, e tenendo la temperatura sempre al disotto dei 60°.

β) *Azione del bisolfito.*

Questa azione è più energica che non quella del solfito neutro. Se la reazione infatti viene condotta a pressione ordinaria nel modo solito con refrigerante a ricadere si ha che già dopo solo un'ora di ebollizione buona parte del prodotto viene scomposta in p. nitranilina e in acido amidosalicilsolfonico, *senza formazione del prodotto intermedio* (acido aminobenzolazosalicico).

Ancora le acque madri trattate con alcali sviluppano NH_3 e prendono colorazione bleu, fluorescente. Questa colorazione presenta pure dapprima anche l'acido amidosalicilsolfonico separato, con alcali con $FeCl_3$; ma questa anomalia sparisce per ricristallizzazione del prodotto. Si può dunque ammettere che, corrispondentemente allo sviluppo di NH_3 si siano pur qui for-

mati dei derivati del p. amidofenolo o dell'idrochinone. Questa supposizione è rafforzata dal fatto che, se si conduce la reazione al bisolfito, non più a pressione ordinaria, ma in autoclave, si ha ancora separazione di acido amidosalicilsolfonico, ma non ci è dato di ritrovare più nè p. nitranilina, nè p. fenilendiamina, mentre la soluzione madre si presenta colorata in bruno scuro e, concentrata, ed estratta con etere, dà una massa gommosa nera che come la soluzione da cui deriva, dà trattata con alcali una intensa colorazione bleu, che presto svanisce.

Che si tratti di prodotti di ulteriore azione del bisolfito su p. nitranilina, se ne ha una prova, scaldando nelle solite proporzioni 20 gr. di nitranilina, 150 di bisolfito sodico a 38° Bé e 400 d'acqua in autoclave per 3 ore a 130°. Ben poche quantità della base rimangono inalterate, mentre la maggior parte si trasforma nella solita soluzione bruna che dà, trattata cogli alcali, la solita colorazione bleu con abbondante svolgimento di ammoniaca.

Noi propendiamo per credere che si sia formato un acido dell'acido idrochinondisolfonico che viene appunto descritto come una massa sciroppósa dai caratteri identici a quelli del nostro prodotto.

II. Azione del bisolfito su acido p. aminobenzolazosalicilico.

Il trattamento con bisolfito avvenne nel solito modo riscaldando in autoclave a 130°; soltanto che per avere scolorazione completa dovemmo prolungare il riscaldamento per ore 5. Ottenemmo così per via di successive concentrazioni e trattamento con HCl e alcool, un prodotto cristallino, violaceo, che ha intensissima fluorescenza bleu in soluzione alcalina, che presenta, trattato con cloruro ferrico la solita colorazione rossa, ma che si differenzia da A. amidosalicilsolfonico oltre che per il colore della fluorescenza, anche per la sua alterabilità all'aria e la sua facile solubilità in acqua.

Probabilmente si tratta di acido aminofenoldisolfonico; ma dati analitici non ne potemmo ricavare data l'esiguità del prodotto. Però preparammo in piccolo dell'A. aminofenoldisolfonico da p. amidofenolo per trattamento con H_2SO_4 fumante e ottenemmo un prodotto cogli stessi caratteri di quello ottenuto nella reazione al bisolfito.

Le acque madri, trattate con alcali sviluppano NH_3 e danno la solita colorazione. La reazione dunque presenta press'a poco l'andamento della precedente.

III. Azione del solfito e del bisolfito su A. benzolazosalicilico.

α) Azione del solfito.

La reazione è molto più lenta di quella corrispondente coll'azocomposto da p. nitranilina. Difatti da gr. 158 di pasta al 30 % bolliti per tre ore con 255 gr. di solfito in 605 d'acqua rimasero intatti gr. 34 dell'azocomposto primitivo che fu identificato dopo purificazione dall'alcool dal P. F. 211°.

La soluzione trattata con 20 cm.³ di acido acetico dà un prodotto fioccoso rossiccio, solubile in alcool e in acqua bollente e che si ottiene cristallizzato in minuti aghettini bruni dal PF. 140° da soluzioni in acqua debolmente acidulata. E' possibile che si tratti dell'idrazocomposto solfonato all'N:

$C_6H_5NH . N . SO_3H . C_6H_3 . OH.COOH$ poichè trattato con HCl in eccesso, svolge SO_2, e poichè bollito con alcali, e poi riacidificato ridà il primitivo azocomposto con P.F. 211°. Nei vari trattamenti di questo prodotto si ha abbondante formazione di sostanze resinose.

Dopo separazione del supposto idrazocomposto le acque madri, alcalinizzate svolgono NH_3 e odore di fenilcarbilamina, ma da esse non distilla anilina che in debolissime quantità. Certamente quest'ultima se n'è andata durante la reazione sotto forma di solfito. Ancora col solito metodo furono poi separati gr. 9.0 di acido amidosalicilsolfonico.

Ritorniamo dunque al caso del colorante da p. nitranilina, colla sola differenza che l'azione debolmente riduttrice del solfito non potendosi esplicare su un nitrogruppo, si esplica sull'azogruppo N=N per trasformarlo nella forma di idrazo-solfonato.

β) Trattamento con bisolfito.

La riduzione e la scissione avvengono rapidamente, all'ebollizione, dopo un'ora circa vi è decolorazione completa o quasi della soluzione dapprima gialla intensa.

L'anilina perduta nel trattamento con solfito; si ritrova in quello con bisolfito assieme a quantità di A. aminosalicilsolfonico inferiore a quelle trovate nella esperienza precedente e i cui ren-

dimenti sono ben lontani dalla teoria. Ma quello che in questa reazione è importante si è che le acque madri danno, trattate con alcali, la solita colorazione bleu con svolgimento di NH_3. Se è vera l'ipotesi antecedentemente ammessa che questo fenomeno derivi da formazione di derivati solfonati del p. amidofenolo, o dell'idrochinone bisognerebbe in questo caso ammettere che a questa formazione concorra il solo acido amidosalicilsolfonico, poichè la anilina, è stabile, com'è naturale all'azione del bisolfito. Ma noi provammo che tanto l'A. amidosalicilico, che l'A. amidosalicilsolfonico non vengono intaccati dal bisolfito nemmeno per riscaldadamento prolungato in autoclave. Potrebbe darsi che l'azione del bisolfito si esplichi in questo caso soltanto sui composti in formazione, mentre avviene la scissione. Noi cercammo di avere una spiegazione esauriente del fenomeno per altra via; diazotando l'acido aminosalicilsolfonico e cercando di sostituire il diazogruppo con OH per avere formazione di idrochinonderivati; ma non riuscimmo allo scopo.

In ogni modo nel trattamento con bisolfito, l'acido amidosalicilsolfonico, e un prodotto non ancora isolato, non sono i soli composti che si formano, poichè sottoponendo a distillazione secca a pressione ordinaria il residuo delle acque madri dopo concentrazione a secchezza ottenemmo: un composto amidato con P. F. 170°-173° che è certamente un derivato della benzidina poichè diazotato e copulato con a. naftionico e a. salicilico dà colori poco dissimile da quelli che si ottengono dalla benzidina stessa e che colorano il cotone direttamente; e un composto dal P.F. 126°-128° che non contiene azoto, ma solfo e che certamente non è acido solfosalicilico.

Se si conduce la distillazione secca a pressione ridotta, distilla un liquido verdastro che si rapprende in cristallini pure verdastri dal P.F. 118°-120° che danno ancora la solita reazione cogli alcali.

IV. Azione del bisolfito su crisamina (acido benzidindisazosalicilico).

Se l'azione del solfito e del bisolfito sull'azocomposto precedente è meno veloce che sull'azocomposto da p. nitranilina; essa è poi lentissima su crisamina. Per avere un principio di reazione dovemmo scaldare 100 gr. di crisamina con 500 gr. bisolfito a 30 Bè in 6 riprese di 3 ore ciascuna a 130° in autoclave, e aggiun-

gere mano mano nuovo bisolfito. Con tutto ciò la maggior parte della Crisamina rimase inalterata. La soluzione da cui questa fu filtrata, depositò, lasciata a sè, un prodotto in fiocchi bianchicci (gr. 13.85) che non riuscì di cristallizzare da nessun solvente. Abbastanza puro lo si ebbe, sciogliendolo in NH_3 a caldo, e acidificando con a. acetico, dopo filtrazione.

Questo metodo di purificazione e la mancanza di P.F. fecero pensare dapprima alla presenza di A. benzidinsolfonico, ma prove di diazotazione e di copulazione con acido naftionico e acido salicilico; e il trattamento con NH_3 a freddo, per cui si ebbe un precipitato bruno che, estratto con etere, ne deposita in lamette bianche del P.F. 125°, dimostrarono che si trattava invece di solfato di benzidina.

Dalla soluzione madre, per eliminazione di SO_2 con HCl all'ebollizione e concentrazione si ottennero nel solito modo gr. 4 di acido aminosalicilsolfonico.

Per successiva concentrazione si ha infine una soluzione che alcalinizzata, svolge NH_3 e prende una colorazione verde-bleu dagli stessi caratteri di quella presentata dalle acque madri degli altri azocomposti, e per una possibile spiegazione di questi fenomeni rimandiamo a quanto fu detto circa l'azione del bisolfito sull'acido benzolazosalicilico.

*
* *

Furono poi sperimentati altri azocomposti, ma rimandiamo ad altre comunicazioni i risultati della loro reazione con solfito e bisolfito poichè sono ancora molto incompleti.

*
* *

Concludendo:

1°) L'azione del solfito e del bisolfito di sodio sull'acido p.nitrobenzolazosalicilico e sull'acido benzolazosalicilico provoca coll'ebollizione prolungata o a 125°-130° C. una scissione dell'azocomposto e introduzione di SO_3H.

Dall'acido nitrobenzolazosalicilico si possono, interrompendo la reazione prima che sia completa la scissione, isolare prodotti di riduzione p. nitranilina, A. amidobenzolazosalicilico e constatare derivati della benzidina.

2°) La scissione avviene sempre con una certa eliminazione di NH_3 che si svolge direttamente trattando con solfito o rimane nella soluzione se si fa il trattamento con bisolfito e si può facilmente constatare coll'aggiunta di alcali. Questo svolgimento corrisponde forse a formazione di composti a funzione amidofenolica o idrochinone.

3°) La scissione è poi sempre accompagnata da fenomeni di solfonazione di almeno una delle due parti costitutive della molecola.

4°) La reazione si può anche moderare operando a basse temperature con formazione di prodotti di riduzione semplici come amidoazo derivati da nitroazo e idrazocomposti.

Laboratorio Chimico di Milano della Ditta Lepetit. Dollfus e Gansser.

Sui nitroderivati aromatici.

Nota II di R. CIUSA.

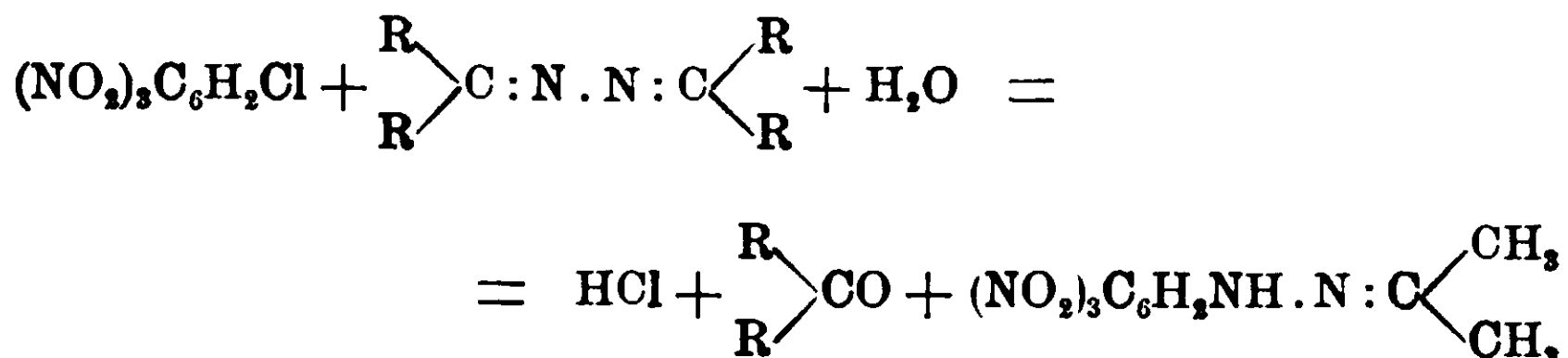
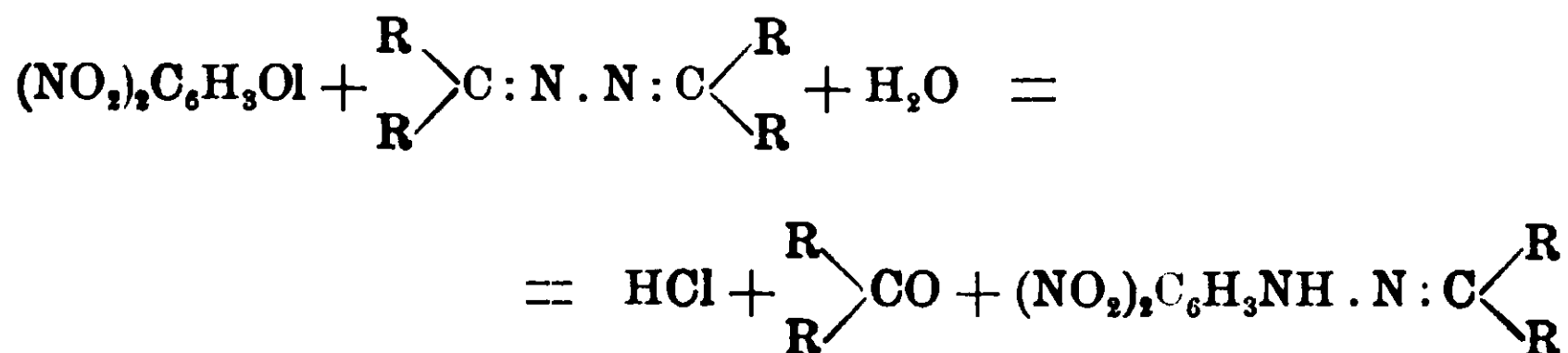
(Giunta il 31 agosto 1910).

In alcune note precedenti ho mostrato come sia possibile ottenere assai facilmente i dinitro-, e trinitrofenilidrazoni di aldeidi e chetoni facendo reagire in soluzione alcoolica rispettivamente il 1,2,4-clorodinitro benzolo ed il cloruro di picrile sulle corrispondenti azine

$$(NO_2)_2C_6H_3Cl + {R \atop R}{>}C:N.N:C{<}{R \atop R} + H_2O =$$

$$= HCl + {R \atop R}{>}CO + (NO_2)_2C_6H_3NH.N:C{<}{R \atop R}$$

$$(NO_2)_3C_6H_2Cl + {R \atop R}{>}C:N.N:C{<}{R \atop R} + H_2O =$$

$$= HCl + {R \atop R}{>}CO + (NO_2)_3C_6H_2NH.N:C{<}{CH_3 \atop CH_3}$$

Si forma, come si vede, acido cloridrico e si mette in libertà

una molecola del composto carbonilico. Si comportano ugualmente le azine grasse e le aromatiche.

Questa reazione è assai generale e può ricevere diverse applicazioni.

Oltre che colle azine, il cloruro di picrile reagisce coi fenil-, p-nitrofenil-, e 1.4-dinitrofenilidrazoni delle aldeidi e chetoni alifatici, fornendo rispettivamente, con una reazione del tutto analoga, il 2,4,6-trinitro-, 2,4,6,4'-tetranitro-, e 2,4,6,2',4'-pentanitroidrazobenzolo:

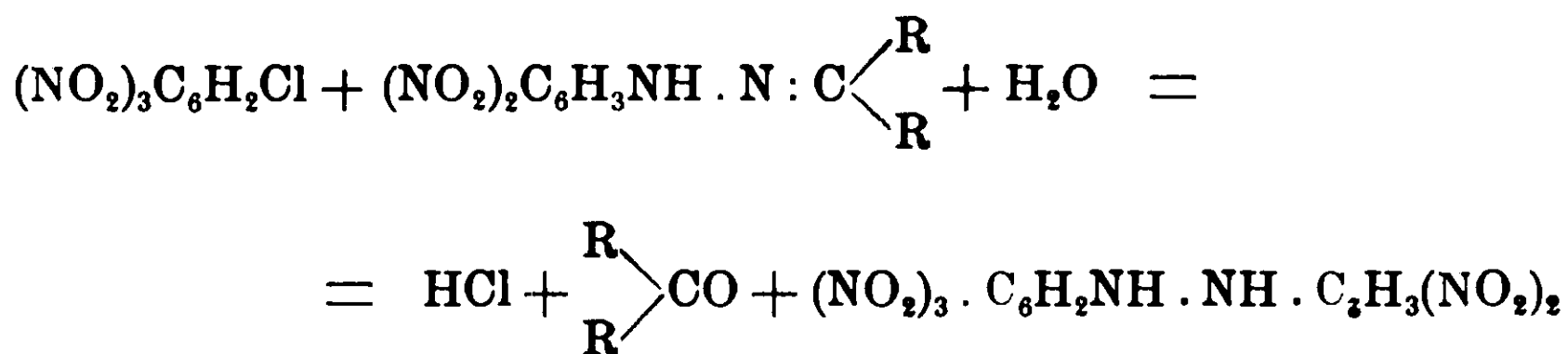
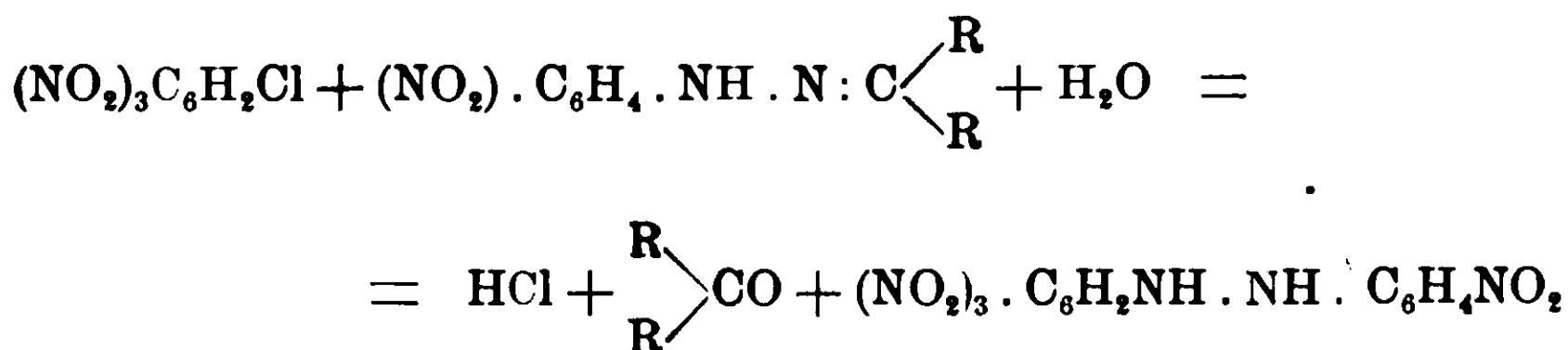
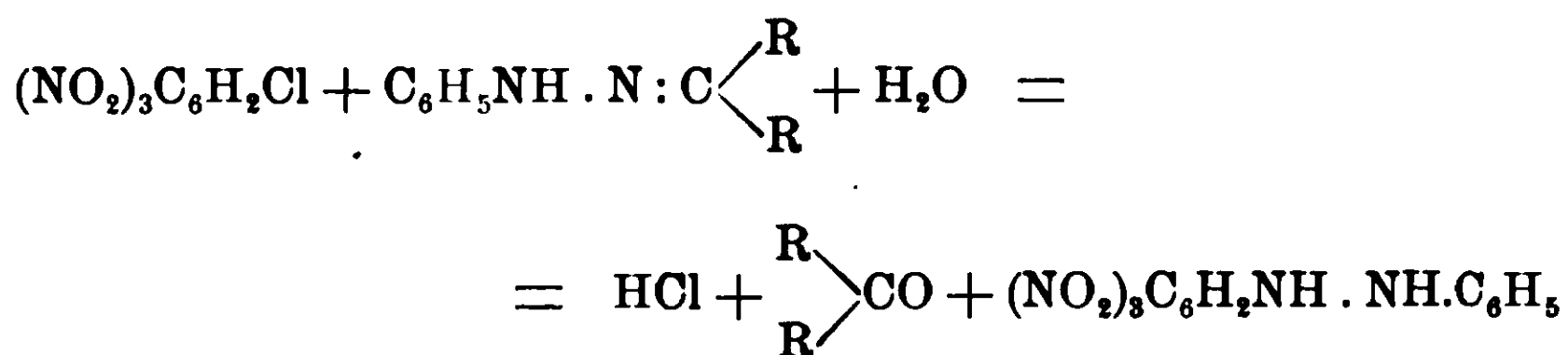
$$(NO_2)_3C_6H_2Cl + C_6H_5NH . N:C{<}^{R}_{R} + H_2O =$$

$$= HCl + {}^{R}_{R}{>}CO + (NO_2)_3C_6H_2NH . NH.C_6H_5$$

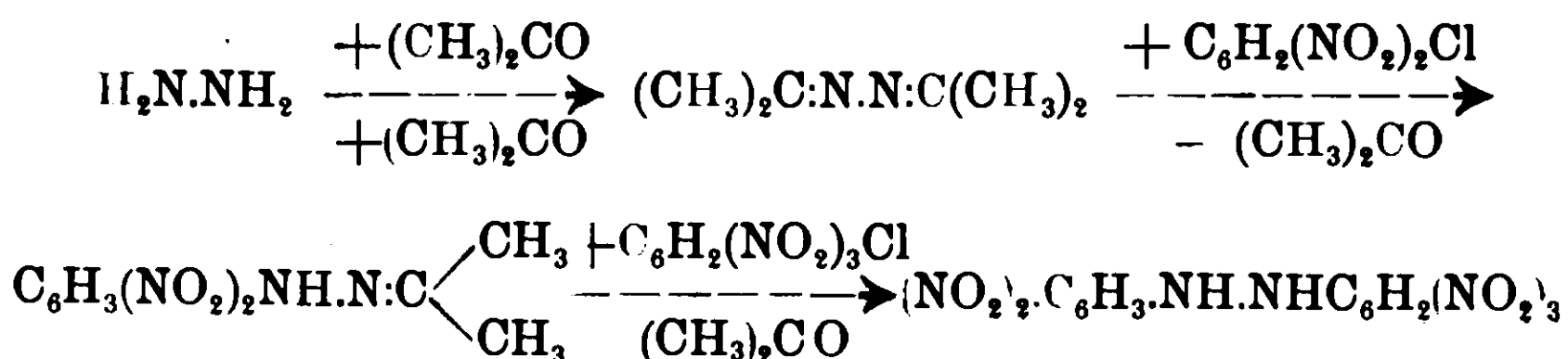
$$(NO_2)_3C_6H_2Cl + (NO_2) . C_6H_4 . NH . N:C{<}^{R}_{R} + H_2O =$$

$$= HCl + {}^{R}_{R}{>}CO + (NO_2)_3 . C_6H_2NH . NH . C_6H_4NO_2$$

$$(NO_2)_3C_6H_2Cl + (NO_2)_2C_6H_3NH . N:C{<}^{R}_{R} + H_2O =$$

$$= HCl + {}^{R}_{R}{>}CO + (NO_2)_3 . C_6H_2NH . NH . C_6H_3(NO_2)_2$$

Il cloruro di picrile non reagisce però sul trinitrofenilidrazone dell'acetone per dare, come sarebbe da aspettarsi, l'esanitroidrazobenzolo. Il pentanitroidrazobenzolo era stato preparato contemporaneamente a me da E. Grandmougin. Di questa sostanza, applicando successivamente la reazione da me trovata se ne può fare una sintesi graduale assai elegante partendo dall'idrazina:

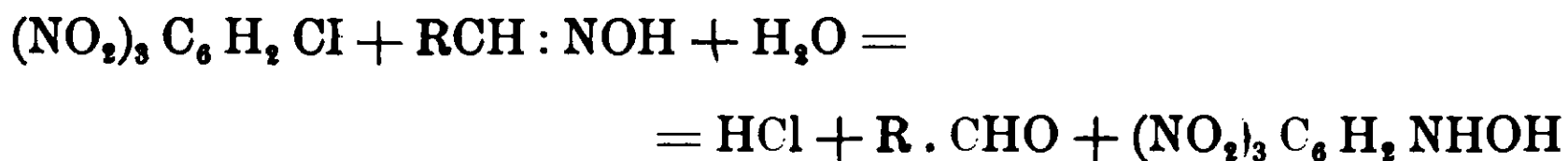
$$H_2N.NH_2 \xrightarrow[+(CH_3)_2CO]{+(CH_3)_2CO} (CH_3)_2C:N.N:C(CH_3)_2 \xrightarrow[-(CH_3)_2CO]{+C_6H_2(NO_2)_2Cl}$$

$$C_6H_3(NO_2)_2NH.N:C{<}^{CH_3}_{CH_3} \xrightarrow[(CH_3)_2CO]{+C_6H_2(NO_2)_3Cl} (NO_2)_2.C_6H_3.NH.NHC_6H_2(NO_2)_3$$

Il tetranitroidrazobenzolo, già descritto nella nota precedente. fornisce un sale potassico, e per ossidazione con acido nitrico conc. (d = 1,42) si trasforma nel tetranitroazobenzolo.

Per vedere se era possibile estendere questa reazione anche ai derivati idrazinici dei chetoni ciclici, ho fatto agire il cloruro di picrile sulla cicloesanonazina ottenendone il corrispondente trinitrofenilidrazone.

Del cicloesanone ho anche preparato il mononitro-, e dinitrofenilidrazone: il primo è completamente insolubile in acqua e si presta assai bene a riconoscere piccole quantità di cicloesanone.

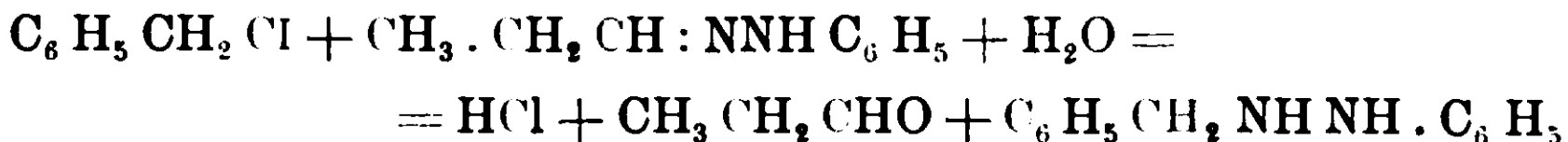
Ho anche voluto vedere se il cloruro di picrile reagendo sulle ossime potesse fornire la picrilidrossilamina:

$$(NO_2)_3\,C_6\,H_2\,Cl + RCH:NOH + H_2O =$$
$$= HCl + R.CHO + (NO_2)_3\,C_6\,H_2\,NHOH$$

Per azione del cloruro di picrile sulla benzaldossima in soluzione alcolica ho ottenuto acido cloridrico, benzaldeide e picramide. Lo studio di questa reazione sarà continuato [1].

Nella prima nota sullo stesso argomento della presente [2] mettendo in relazione questo modo di comportarsi del clorodinitro-, e clorotrinitrobenzolo cogli altri fatti noti sui polinitroderivati aromatici avevo messo in evidenza la reattività che acquistano un atomo di idrogeno. od un alogeno od un gruppo *nitrico stesso* in posizione *orto* (meno in *para* ed in *meta*) rispetto ad un gruppo nitrico.

G. Bruni nelle sue elegantissime ricerche sulla dissociazione dei nitroderivati aromatici trova che perchè si manifesti dissocia-

[1] Pensando che il cloruro di benzile potesse reagire sull'idrazone dell'aldeide propionica analogamente al cloruro di picrile

$$C_6\,H_5\,CH_2\,Cl + CH_3.CH_2\,CH:NNH\,C_6\,H_5 + H_2O =$$
$$= HCl + CH_3\,CH_2\,CHO + C_6\,H_5\,CH_2\,NHNH.C_6\,H_5$$

e fornire la benzilfenilidrazina simetrica ho fatto reagire le due sostanze in soluzione alcoolica. Si mette in libertà una certa quantità di aldeide, si ottiene però scatolo, una sostanza di natura indolica che sembra essere il benzilscatolo assieme ad altre sostanze basiche.

La reazione è molto complicata, ed attualmente forma oggetto delle mie ricerche.

[2] Rendiconti Acc. Lincei, XVI, II, 1907, 133.

zione è necessario un atomo di idrogeno libero nella molecola. Infatti mentre il trinitromesitilene non è in soluzione formica affatto dissociato, lo sono fortemente il dinitromesitilene, il trinitro-p-xilolo ecc, che ancora contengono un atomo di idrogeno libero.

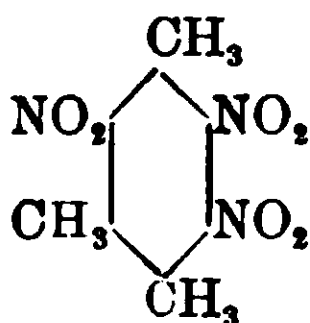
Per ciò che ho detto più avanti, ossia che un atomo di idrogeno od un alogeno od un gruppo nitrico stesso in posizione *orto* rispetto ad un altro gruppo nitrico hanno un contegno speciale ed analogo è naturale domandarsi se un polinitroderivato aromatico, che non contenga un atomo di idrogeno libero, ma che abbia un gruppo nitrico in posizione *orto* rispetto ad un altro gruppo nitrico, sia in soluzione formica dissociato.

Il trinitropseudocumolo, che si trova in tali condizioni

CH_3

NO_2 NO_2

CH_3 NO_2

CH_3

e che ho studiato sotto questo punto di vista si è mostrato in acido formico fortemente dissociato. A contatto degli alcali dà colla massima facilità acido nitroso come fanno tutti gli o-dinitroderivati.

Questo fatto è, secondo me, per la spiegazione della dissociazione dei nitrocomposti, di non lieve importanza.

Le ipotesi che si fanno per spiegare questa dissociazione sono:

1. Formazione di un composto d'addizione dissociabile fra solvente e nitroderivato.

2. Trasformazione del gruppo nitrico in isonitrico mediante un atomo di idrogeno mobile.

3. Dissociazione diretta di un atomo (o più atomi) di idrogeno del nucleo aromatico sotto l'influenza dei gruppi nitrici. Ipotesi di V. Meyer [1].

Contro l'ipotesi 1) sta il fatto che Bruni mediante la curva di congelamento non ha potuto dimostrare la formazione di un composto d'addizione fra acido formico e cloronitrobenzolo: ad ogni modo se la non dissociazione del trinitromesitilene potrebbe spie-

[1] Berichte, *29*, 848.

garsi ammettendo che il composto d'addizione non possa formarsi per impedimenti sterici, tali considerazioni potrebbero farsi anche per le stesse ragioni per il trinitropseudocumolo, che invece è dissociato.

Le ipotesi 2) e 3) vengono immediatamente abbattute dalla dissociazione del trinitropseudocumolo, che non contiene più un atomo di idrogeno mobile.

Nella nota precedente, su citata, per spiegare la dissociazione in questione avevo espresso l'idea che in un nitroderivato aromatico

```
      R
      |
   =C
      \
       >C* — H
      //
   —C
      |
     NO2
```

l'atomo di idrogeno, od un alogeno, od un gruppo nitrico, uniti all'atomo di carbonio segnato con asterisco si trovino in soluzione formica allo stato di ione. Il gruppo metilico sarebbe unito allo stesso atomo di carbonio nello stesso modo con cui è unito p. es. nel toluolo, e ciò spiegherebbe perchè il trinitromesitilene non è dissociato.

Si potrebbe ammettere che sotto l'influenza del gruppo nitrico, la quarta valenza libera dell'atomo di carbonio segnato con asterisco diventi una valenza speciale, paragonabile alla valenza dissociabile di V. Baeyer e che si rivelerebbe come tale quando venga saturata da un atomo di idrogeno, di alogeno da un gruppo nitrico, e quindi anche, con ogni probabilità da un gruppo negativo, non invece quando venga saturata da un alchile [1].

Dico subito che mentre questo modo di vedere può servire bene a spiegare molti dei fatti inerenti alla dissociazione dei nitroderivati non è sufficiente a spiegare p. es. la dissociazione del dinitromesitilene

[1] Secondo questo modo di vedere l'esanitrodifenile

```
        NO2  NO2
   NO2<     >-<     >NO2
        NO2  NO2
```

dovrebbe avere un contegno analogo al cosidetto trifenilmetile.

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
CH_3 & & NO_2 \\
H & & CH_3 \\
 & NO_2 &
\end{array}
$$

in cui l'atomo di idrogeno libero si trova in posizione *meta* rispetto ai gruppi nitrici, nelle stesse condizioni quindi di un gruggo NO_2 rispetto agli altri due gruppi nitrici del trinitromesitilene, che non è dissociato, a meno che uon si voglia ammettere che le cause che generano la dissociazione in questione sieno parecchie, o che l'influenza sugli atomi di idrogeno sia assai più intensa che non sugli altri radicali.

Comunque si interpretino le cose, la dissociazione del trinitropseudocumolo mostra una volta di più come sieno delicate tutte le questioni inerenti ai nitroderivati aromatici che appartengono ai corpi più interessanti della chimica organica.

La regola « che perchè un nitro derivato aromatico sia dissociato in soluzione formica è necessario un atomo d'idrogeno mobile » va così trasformata:

Perchè un nitroderivato aromatico sia dissociato è necessario un atomo di idrogeno libero nel nucleo, oppure un alogeno od un gruppo nitrico stesso in posizione *orto* rispetto ad un altro gruppo nitrico.

Rimane ora da risolvere la questione se tra la proprietà dei nitroderivati aromatici di dare come è noto dei composti di addizione, e quella di essere dissociati vi sia o no una stretta relazione. A questo scopo ho già iniziato delle ricerche e spero di comunicarne i risultati quanto prima.

PARTE SPERIMENTALE.

Il 2,4,6.4' — tetra nitro idrazobenzolo si ottiene, come ho già detto nella nota precedente, per azione del cloruro di picrile su p. - nitrofenilidrazone dell'acetone. In quella nota ne ho pure descritto le principali proprietà.

Per isolarne il sale potassico si aggiunge ad una soluzione in acetone del tetranitroidrazobenzolo (1 mol.) una soluzione alcoolica di potassa (2 mol). Si ha immediatamente un precipitato scuro del

sale potassico, che, separato dal liquido della reazione si presenta sotto forma di aghetti scuri a riflessi violacei.

gr. 0,1830 di sost. diedero gr. 0,0718 di K_2SO_4

$C_{12}H_6O_8N_6K_2$ Calc. K 17,68 Trovato K 17,61

Per preparare il tetranitroazobenzolo ho trovato conveniente ossidare il diidroderivato con acido nitrico concentrato.

Gr. 5 di tetranitroidrazobenzolo si scaldano a fiamma diretta con 20 ccm. di acido nitrico conc. Da principio si ha una reazione abbastanza vivace con svolgimento di vapori rossi, in seguito il tutto si scioglie e per raffreddamento si ottiene l'azoderivato in magnifici aghi rosso-arancio. Per l'analisi l'azoderivato fu cristallizzato una volta dall'acido nitrico concentrato ed una seconda volta dall'alcool.

Per l'idrogeno si ottennero sempre dei numeri troppo alti.

gr. 0,1428 di sost. diedero gr. 0,2114 di CO_2 e gr. 0,0313 di H_2O

gr. 0,1004 di sost. diedero gr. 0,1478 di CO_2 e gr. 0,0222 di H_2O

gr. 0,1510 di sost. diedero ccm. 31,7 di N misurati a 27° e 758 mm.

$C_6H_2(NO_2)_3N:NC_6H_4NO_2$ Calc. C 39,77 H 1,65 N 23,20

Trovato » 40,37; 40,14 » 2,45; 2,45 » 23,11

Il tetranitroazobenzolo è più solubile nei diversi solventi organici del diidroderivato, si scioglie negli alcali difficilmente con colorazione rossastra, mentre il diidro vi si scioglie immediatamente con colorazione nero-violetta. (Anche l'alcalinità del vetro fa colorare in scuro la soluzione del tetranitroidrazobenzolo). Questo azocorpo fonde a 163-164°.

2) La cicloesanonazina si ottiene aggiungendo goccia a goccia il cicloesanone (1 mol) all'idrato di idrazina (2 mol) e raffreddando all'esterno fortemente con ghiaccio e sale. Dopo l'aggiunta del chetone si riscalda il miscuglio della reazione a b. m. per $^1/_4$ d'ora. L'azina si estrae con etere, si secca su potassa, e si distilla dopo eliminato l'etere, a pressione ridotta. Si ha così un olio incoloro, di un odore speciale di cannella e che si rapprende in una massa cristallina bianca.

gr. 0,1458 di sost. diedero 18 ccm di N misurati a 13° e 756 mm.

$(C_6H_{10}N-)_2$ Calc. N 14,58 Trovato 14,53

La cicloesanonazina bolle a 165° a 25 mm. e fonde a 35°.

Per preparare il trinitrofenilidrazone del cicloesanone si scaldano a ricadere per 2 ore soluzioni alcooliche equimolecolari del

l'azina e del cloruro di picrile. Si avverte quasi subito l'odore di cicloesanone mentre la massa si colora in scuro. Per raffreddamento si separa una sostanza cristallina rossa che si purifica per successive cristallizzazioni dall'alcool.

Dall'analisi si ottennero dei numeri corrispondenti a quelli richiesti dal trinitrofenilidrazone del cicloesanone.

gr, 0,1748 di sost. diedero gr. 0,2860 di CO_2 e gr. 0,0714 di H_2O
gr. 0,1328 di sost. diedero 26 cmm di N misurati a 25° e 736 mm.

$C_6H_{10}NNHC_6H_2(NO_2)_3$ Calc. C 44.58; H 4,02; N 21.67
Trovato C 44,62; H 4.53; N 21,95

Questo trinitrofenilidrazone cristallizza dall'alcool in aghi rossi appiattiti e fonde a 133°, e si scioglie negli alcali con colorazione rosso bruna.

Il dinitro fenilidrazone del cicloesanone si ottiene nel solito modo per ebullizione in soluzione alcoolica concentrata di quantità equimolecolari di 2,4 - di nitrofenilidrazina e cicloesanone in presenza di poco acido acetico. Per raffreddamento si separa il dinitrofenilidrazone che ricristallizzato dall'alcool si presenta sotto forma di splendide paglie giallo oro fondenti a 145°.

gr. 0,1640 di sost. diedero ccm 27,6 di N misurati a 13° e 765 mm.

$C_6H_{10}N.NHC_6H_3(NO_2)_2$ Calc. N 20,14 Trovato 20,01

Il p. nitrofenilidrazone si ottiene nel solito modo.

gr. 0,1785 di sost. diedero ccm 27,7 di N misurati a 15° e 762 mm.

$C_6H_{10}N.NHC_6H_5NO_2$ Calc. N 18,02 Trovato 18,21

Questo p-nitrofenilidrazone si ottiene sotto forma di aghetti giallo-bruni. fonde a 146°, è molto solubile anche a freddo in alcool; è insolubile in acqua. Può servire assai bene a riconoscere anche piccole quantità di cicloesanone in acqua.

3. Quantità equimolecolari di α-benzaldossima e di cloruro di picrile in soluzione alcoolica si scaldano a ricadere per 2 ore. Per raffreddamento cristallizza la picramide, che purificata per cristallizzazione dall'alcool fonde a 182°.

gr. 0.1342 di sost. diede 28 ccm. d. N a 11° e 761 mm.

$C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$ Calc. N 24,54 Trovato 24,90

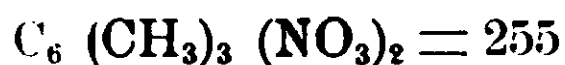
Nelle acque madri della reazione ho riscontrato acido cloridrico e benzaldeide [1].

[1] Come ho già detto più avanti questa reazione verrà studiata ancora come pure sarà studiata la reazione analoga tra cloruro di picrile e semicarbazoni ed amido guanidinderivati.

Il trinitro pseudocumolo fu preparato col metodo dato da Fittig [1]; è poco solubile in alcool metilico a freddo ed a caldo, poco solubile in acido formico freddo, discretamente a caldo: ne ho dovuto perciò studiare il comportamento in acido formico ebullioscopicamente, come già fece il Bruni nelle sue ricerche (l. c.). Come questo A. ha trovato la dissociazione dei nitroderivati si può dimostrare crioscopicamente ed ebullioscopicamente.

I risultati ottenuti dimostrano che il trinitropseudocumolo è n acido formico fortemente dissociato.

Solvente in gr.	Sostanza gr.	Concentrazione	Innalzamento	M K = 34
18.08	0,0747	0,396	0,105	128
»	0.1463	0.809	0,195	141
»	0.2893	1.600	0,36	151

$$C_6 (CH_3)_3 (NO_3)_2 = 255$$

La costante ebullioscopica dell'acido formico è stata determinata da Bruni [2]: Beckmann [3], che l'ha determinato più tardi, ha trovato un valore inferiore K = 24. Mi è parso quindi necessario fare alcune nuove determinazioni della costante in questione. Come sostanze normali ho preso il benzile ed il trifenilmetano.

Concentrazioni	Innalzamenti	
	Con benzile $C_{14}H_{10}O_2 = 210$	
0.89	0,13	30,56
1.84	0,31	35,28
2.76	0,51	38.8
	Con trifenilmetano $C_{19}H_{16} = 244$	
0.94	0,13	33,61
2,07	0.28	33.03

(1) Ann. d. Chem. *151*. 261.
(2) Gazz. Chim. 1900 2° 317.
(3) Z. f. Phys. Ch., *57*, 139.

Questi numeri portano ad un valore medio K = 34. [1]

Il trinitropseudoeumolo colla potassa elimina facilmente un gruppo nitrico, benchè non sia riuscito ad isolare e caratterizzare la sostanza in cui esso si trasforma.

Gr. 2 di trinitropseudoeumolo vennero sciolti in gr. 6 di benzolo, ed alla soluzione si aggiunge 20 ccm di potassa alcoolica al 10 °/₀ (circa 2 mol.) Il liquido si colora intensamente in bruno e si separa quasi subito una sostanza bruna fioccosa. Si filtra; nel liquido filtrato si riscontra coi soliti mezzi l'acido nitroso.

Il precipitato, venne lavato fino a che il liquido di lavaggio non dava più reazione alcalina. Si presenta come una polvere bruna, che deflagra per riscaldamento e contiene potassio. Una determinazione di potassio diede dei numeri corrispondenti a quelli richiesti da un sale potassico $(CH_3)_3C_6(NO_2)_2 . OK$

gr. 0,1417 di sost. diedero gr. 0,0472 di K_2SO_4

$(CH_3)_3 C_6 (NO_2)_2 OK$ Calc. K 14,77 Trovato 14,96

Questo sale potassico sospeso in acqua e trattato con acido cloridrico diluito si trasforma in una sostanza gialla, insolubile in tutti i solventi, che venne lavata sul filtro fino ad eliminare tutto l'acido cloridrico, e seccata su acido solforico. Brucia con grande difficoltà; all'analisi si ottennero dei numeri che non concordano abbastanza con quelli richiesti da un corpo della formula $(CH_3)_3$ $C_6 (NO_2)_2 OH$: molto facilmente si tratta di sostanza non pura.

Il trinitropseudocumolo separa acido nitroso anche se venga bollito a lungo con acqua, un po' più facilmente se a questa si aggiunge dell'alcool.

[1] Evidentemente i numeri ottenuti non sono esattissimi: a me interessava confermare una o l'altra delle costanti.

Istituto di Chimica Generale dell' Università di Bologna.

Azione del cloro nascente sulla saccarina

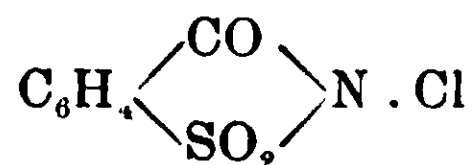
Nota di P. BERTOLO.

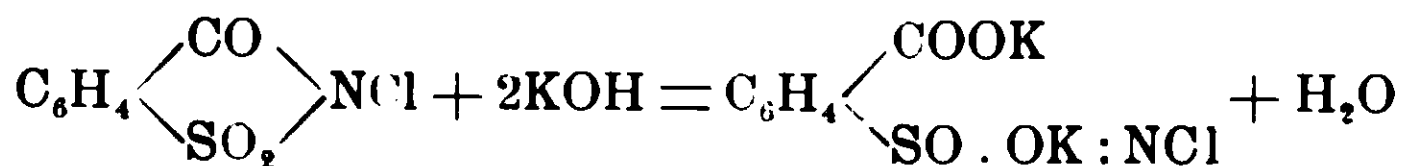
(Giunta il 24 settembre 1910).

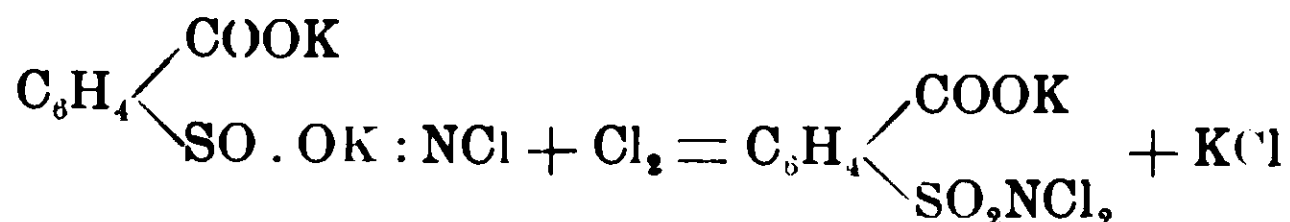
Ia un precedente lavoro pubblicato in collaborazione col laurando I. Vitali [1], si è fatto cenno, fra i diversi metodi di determinazione dello zolfo da noi praticati sopra due composti mercurici della saccarina, ad un processo di ossidazione di questi composti col cloro nascente per azione dell'acido cloridrico sul clorato potassico. metodo che, per lo scopo cui noi miravamo, non ha dato risultati soddisfacenti.

Ho voluto ora con diverso intendimento praticare il medesimo processo di ossidazione direttamente sulla saccarina, e precisamente con la speranza di ottenere prodotti clorurati analoghi ai composti nitro-alogenati ottenuti da F. D. Chattaway [2].

Questo Autore facendo agire una corrente di cloro sul saccarinato sodico perviene ad una serie di composti nitro-alogenati, nei quali il cloro si trova direttamente legato all'azoto, e, come primo termine, ottiene il composto:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown SO_2 \diagup\end{matrix}N . Cl$$

questo con idrato potassico s'idrolizza dando luogo al sale dell'acido o-solfocloroaminobenzoico, secondo la seguente equazione:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown SO_2 \diagup\end{matrix}NCl + 2KOH = C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOK \\ \diagdown SO . OK : NCl\end{matrix} + H_2O$$

che per ulteriore azione del cloro origina il sale dell'acido o-solfodicloroaminobenzoico:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOK \\ \diagdown SO . OK : NCl\end{matrix} + Cl_2 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOK \\ \diagdown SO_2NCl_2\end{matrix} + KCl$$

Da questi composti per aggiunta dell'equivalente quantità di

(1) P. Bertolo e I. Vitali. Sopra due composti mercurici della saccarina. Bollettino della Accademia Gioenia, Fasc. IXC, luglio 1906.

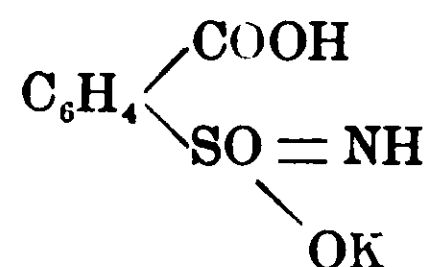
(2) F. D. Chattaway. Chem. Soc. 1905. II, 1882.

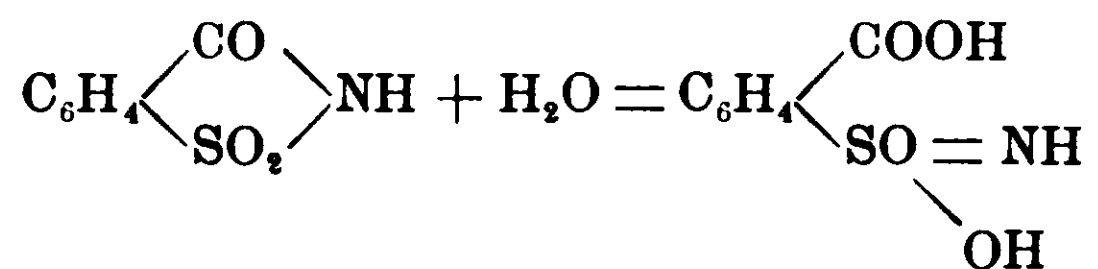
acido minerale, si possono ottenere i rispettivi acidi liberi, e finalmente con eccesso di alcali essi vengono decomposti mettendo in libertà del cloruro di azoto.

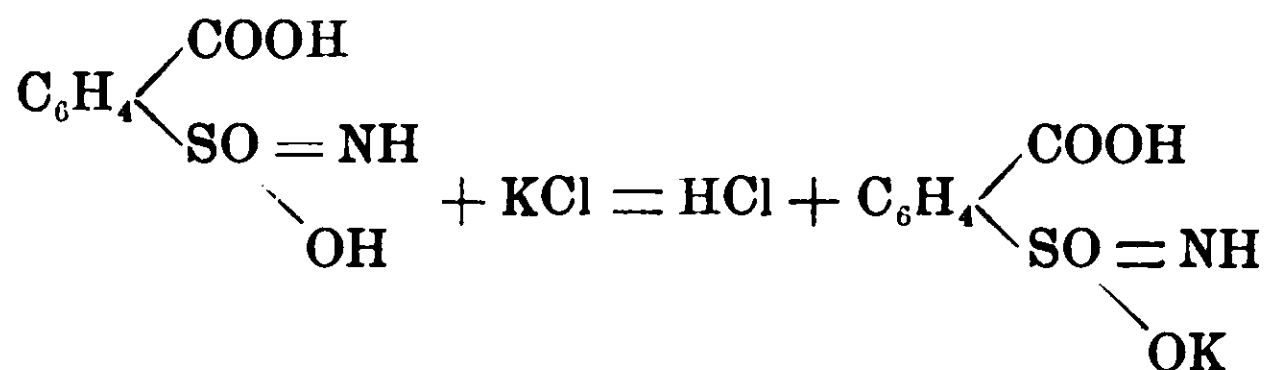
I risultati ottenuti dalle mie esperienze furono ben diversi da quelli che io prevedevo. Infatti sottoponendo la saccarina all'azione prolungata del cloro svolgentesi da acido cloridrico e clorato potassico, ho ottenuto una sostanza clorurata, di natura acida, priva di azoto e di solfo, fusibile a 140° e che ritengo con tutta probabilità sia l'acido o-clorobenzoico.

Se invece l'azione del cloro è più blanda e viene limitata sino alla dissoluzione completa della saccarina nell'acido cloridrico diluito in presenza di clorato potassico, si ottiene un composto intermedio, che ha richiamato molto la mia attenzione, il cui studio forma oggetto della presente Nota. Questo composto non ha più sapore dolce, è di natura acida, non contiene cloro, ma contiene ancora solfo, azoto, e, ciò che è singolare, contiene dei potassio, che non si elimina neanco per trattamento con gli acidi minerali concentrati.

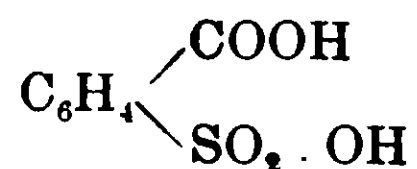
Le sue proprietà e il comportamento chimico, unitamente ai risultati analitici ottenuti dalle determinazioni di solfo, azoto e potassio, mi hanno indotto ad assegnarle la seguente formola di costituzione:

$$C_6H_4\begin{cases} COOH \\ SO{=}NH \\ \quad \diagdown OK \end{cases}$$

ammettendo che tale composto si possa originare, prima per idrolizzazione della benzosulfinide

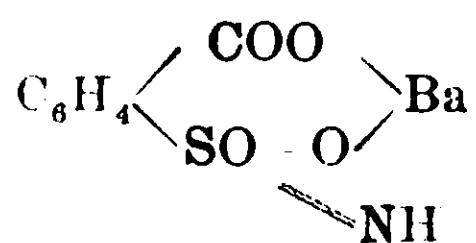
$$C_6H_4\begin{cases} CO \\ SO_2 \end{cases}NH + H_2O = C_6H_4\begin{cases} COOH \\ SO{=}NH \\ \quad \diagdown OH \end{cases}$$

e susseguentemente per azione del gruppo solfonico sul cloruro potassico generatosi durante lo svolgimento di cloro.

$$C_6H_4\begin{cases} COOH \\ SO{=}NH \\ \quad \diagdown OH \end{cases} + KCl = HCl + C_6H_4\begin{cases} COOH \\ SO{=}NH \\ \quad \diagdown OK \end{cases}$$

Questo composto potassico è assai stabile, non viene menomamente decomposto dagli acidi cloridrico e solforico concentrati e caldi e neanco dall'acido fosforico.

Gli alcali diluiti e freddi non lo alterano, però se lo si tratta con potassa caustica alcoolica o in soluzione concentrata, si svolge ammoniaca e si trasforma in un composto anch'esso di natura acida, somigliante nei caratteri al precedente. ma che non contiene più azoto. Questo nuovo composto potassico corrisponde al sale dell'acido o-solfobenzoico :

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} COOH \\ SO_2 . OH \end{array}\right.$$

Se all'incontro il composto primitivo si fonde con potassa caustica verso i 360°, si ottiene come prodotto di fusione acido salicilico ed un miscuglio di solfito e solfato potassico.

È degno di nota il fatto che questo composto potassico reagisce facilmente col carbonato di bario per dar luogo alla formazione di un sale di bario, che non contiene potassio, e che nella composizione corrisponde alla formola :

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} COO \\ SO - O \\ \quad\quad \searrow NH \end{array}\right\rangle Ba$$

Da questo sale di bario ho potuto ottenere, dopo diversi tentativi, il corrispondente acido libero ma non mi è stato possibile ancora poterlo avere allo stato puro, data la sua facile solubilità nei comuni solventi. Lo studio di tale acido ha una grande importanza specialmente per confermare la formola da me assegnata al sale di bario.

PARTE SPERIMENTALE.

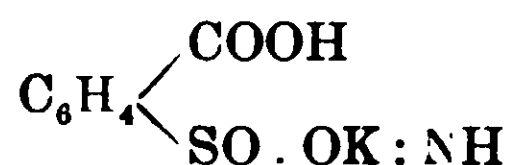
In un pallone della capacità di circa 750 cc. con tappo a smeriglio munito di lungo tubo ascendente, si sospendono gr. 20 di saccarina in 4[illegible]0 cc. di acido cloridrico diluito (1 p. con 2 p. di acqua), e il tutto si riscalda a fiamma diretta vicino al punto di ebollizione. avendo cura di aggiungere a brevi intervalli e a piccole porzioni del clorato potassico, e di agitare di quando in quando. Dopo circa un'ora di riscaldamento la saccarina si trova

completamente disciolta. Allora si sospende l'aggiunta del clorato potassico e si fa bollire il liquido per pochi minuti onde eliminare il cloro in esso disciolto.

Per raffreddamento del liquido si separa quel poco di composto acido clorurato formatosi per l'azione assai spinta del cloro, mentre il composto potassico intermedio rimane in soluzione.

Il liquido filtrato si concentra sino ad un terzo circa del suo volume e si lascia in riposo. Dopo poche ore comincia a depositarsi la sostanza sotto forma di cristalli tabulari incolori e trasparenti, più o meno grossi a seconda la concentrazione del liquido.

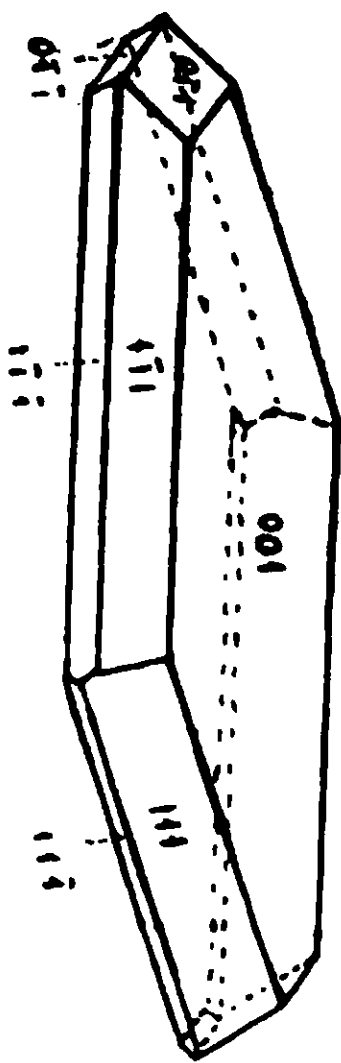
Il composto in tal modo ottenuto, come si è accennato avanti, non contiene cloro, ma contiene solfo, azoto e potassio, che non si elimina per ripetute cristallizzazioni dall'acido cloridrico o solforico diluiti. È solubile in acqua, insolubile nei solventi organici anidri. Si discioglie con effervescenza nei carbonati alcalini e riprecipita inalterato per aggiunta di acido minerale. Fonde a 285-286°. I risultati analitici delle determinazioni di solfo [1], potassio e azoto concordano appunto con quelli della formola da me assegnata:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\SO.OK:NH\end{cases}$$

I. gr. 0,5544 di sostanza fornirono gr. 0,5572 di $BaSO_4$
II. gr. 0,8682 di sostanza fornirono gr. 0,8354 di $BaSO_4$
III. gr. 0,9033 di sostanza fornirono gr. 0,3286 di K_2SO_4
IV. gr. 1,0474 di sostanza fornirono gr. 0,3788 di K_2SO_4
V. gr. 0,5167 di sostanza col metodo Kyeldal richiesero cc. 1,9 di H_2SO_4 N/10.

Calcolato per $C_7H_6O_4S.K.N$	Trovato I	II	III	IV	V
S = 13,38 %	13,80	1321	—	—	—
K = 16,31 %	—	—	16.33	16.21	—
N = 5,85 %	—	—	—	—	5,14

(1) Per le determinazioni di solfo ho seguito il metodo della fusione con nitro e carbonato sodico, metodo che fu da me preferito agli altri per l'analisi di due composti mercurici della saccarina. (Vedi Bollett. Accadem. Gioenia — Luglio 1906).

Un breve studio cristallografico di questa sostanza fu eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Catania dal professore S. Di Franco, il quale gentilmente mi ha comunicato i seguenti risultati:

« La sostanza in esame si presenta in cristalli tabulari di forma rombica, dei quali alcuni raggiungono circa mm. 6 nel senso della maggiore diagonale, presentano lateralmente spigoli netti i cui angoli danno misure assai soddisfacenti.

La disposizione simmetrica delle facce laterali, confermata dal valore angolare fa riferire questi cristalli al trimetrico.

Sulle misure

$$(001):(101) = 50^\circ 45'$$
$$(001):(111) = 65^\circ 15'$$

furono calcolate le seguenti costanti cristallografiche:

$$a:b:c = 1.46335 : 1 : 1,79093$$

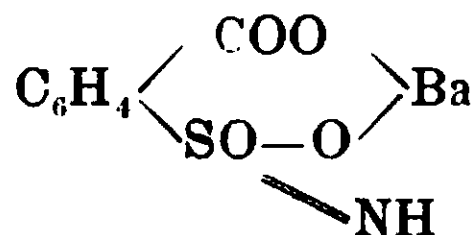
I cristalli sono trasparenti, incolori, a forte rifrangenza e nella faccia di base si estinguono simmetricamente ».

Se il composto in esame viene bruciato, si svolgono fumi bianchi con odore di aldeide benzoica e rimane un residuo di solfuro e solfato potassico.

Preparazione del sale di bario. — Il sale di bario fu ottenuto disciogliendo il composto in poca acqua e facendo su di esso,

reagire a leggero calore il carbonato di bario precipitato da recente.

Terminata l'effervescenza, il liquido ancora caldo fu filtrato per separarlo dall'eccesso di carbonato di bario e poscia addizionato con circa l'egual volume di alcool. Dopo pochi istanti cominciò a depositarsi il sale di bario in forma di bellissimi aghi bianchi setacei, che dopo alquanto tempo fu raccolto sopra un filtro e lavato con alcool acquoso. Questo sale di bario corrisponde alla formola:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COO \\ SO-O \\ \quad\searrow NH\end{matrix}\right\rangle Ba$$

e cristallizza con 1 mol. e $^1/_2$ di acqua, che perde completamente a 110°, come risulta dalle determinazioni di bario eseguite tanto sul sale disseccato nel vuoto, quanto sul sale disseccato a 110°.

I gr. 0,8040 di sale di bario disseccato nel vuoto diedero gr. 0,4909 di $BaSO_4$

II gr. 0,5299 di sale di bario disseccato nel vuoto diedero gr. 0,3288 di $BaSO_4$

III gr. 0,4960 di sale di bario disseccato a 110° diedero gr. 0,3282 di $BaSO_4$

IV gr. 0,7466 di sale di bario disseccato a 110° diedero gr. 0,4962 di $BaSO_4$

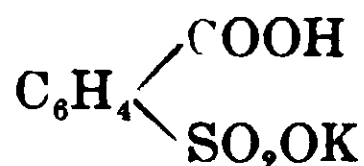
	Trovato			
Calcolato per $C_7H_5O_4NS.Ba + 1^1/_2 H_2O$	I	II	III	IV
B = 36,14 %	36,09	36,47	—	—
Calcolato per $C_7H_5O_4NSBa$	—	—	—	—
B = 39,92 %	—	—	38,89	39,07

Trattando la soluzione acquosa e bollente di questo sale di bario con l'equivalente quantità di acido solforico diluito, si è potuto ottenere, dopo diversi tentativi, il corrispondente acido libero, che è una sostanza assai diversa da quella, da cui il sale di bario si origina, ma che ancora non ho potuto analizzare, perchè mi è riuscita difficile la sua purificazione.

Azione della potassa caustica sul composto intermedio. — Grammi 10 di sostanza furono disciolti a caldo nella più piccola quantità di acqua, e a questa si aggiunsero circa 300 cc. di una

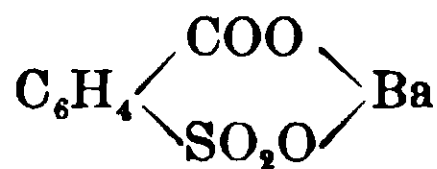
soluzione di potassa caustica al 50 %. Il tutto si fece poscia bollire a fiamma diretta finchè non si sprigionarono più vapori ammoniacali. Dopo raffreddamento il liquido fu acidificato con acido solforico e quindi concentrato sino ad un terzo del suo volume. Col riposo si separò l'acido sotto forma di bei cristalli tubulari esagonali assai somiglianti a quelli della sostanza originaria, e con le medesime proprietà acide e gli stessi caratteri di solubilità. Questa nuova sostanza non contiene più azoto.

Le determinazioni di solfo e potassio corrispondono a' sale monopotassico dell'acido o-benzolsolfonico:

$$C_6H_4\begin{cases} COOH \\ SO_2OK \end{cases}$$

I. gr. 0,5582 di sostanza disseccata a 110° diedero gr. 0.5390 di $BaSO_4$
II. gr. 0.9494 » » » » 0,9472 di $BaSO_4$
III. gr. 0,8346 » » » » 0,2986 di K_2SO_4

Calcolato Per $C_7H_5O_5K$	Trovato I	II	III
S = 13,33 %	13,73	13,79	—
K = 16.25 %	—	—	16,03

Sale di bario. — Di questa sostanza fu preparato il sale di bario nel modo identico a quello praticato per la sostanza primitiva contenente azoto, cioè a dire, facendo reagire il carbonato di bario precipitato da recente sul composto acido disciolto in poca quantità di acqua. Il sale di bario in tal modo ottenuto non contiene, al pari del precedente, potassio, e la sua composizione corrisponde alla formola:

$$C_6H_4\begin{cases} COO \\ SO_2O \end{cases}Ba$$

Cristallizza con 2 mol. di H_2O, che perde alla temperatura di 110°, come dimostrano le determinazioni di bario eseguite sul sale disseccato nel vuoto e sul sale disseccato a 110°.

I. gr. 0.7790 di sale di bario disseccato nel vuoto diedero gr. 0.4860 di $BaSO_4$

II. gr. 0.6884 di sale di bario disseccato nel vuoto diedero gr. 0,4310 di $BaSO_4$

III. gr. 0,5950 di sale di bario disseccato a 110° diedero gr. 0.4082 di $BaSO_4$

Calcolato	Trovato	
Per $C_7H_4SO_5Ba . 2H_2O$	I	II
Ba = 36,72 %	36,67	36,81
Calcolato per $C_7H_4SO_5Ba$	III	
Ba = 40,65 %	40,30	

Questo sale di bario è poco stabile: si decompone col riscaldamento o anche per prolungata ebollizione della sua soluzione acquosa, con separazione di carbonato di bario.

Il composto intermedio della saccarina ottenuto per azione dell'acido cloridrico e clorato potassico, trattato con cloruro di benzoile dá origine al composto benzoilico.

Questo fatto è assai importante perchè oltre a stabilire la natura imidica dell'azoto contenuto in tale composto, ne conferma la sua formola.

Lo studio di questo comoosto benzoilico e del composto clorurato ottenuto per azione prolungata del cloro sulla saccarina, sarà argomento di una prossima pubblicazione.

Catania — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Sull'idrazone dell'artemisina.

Nota di P. BERTOLO.

(Giunta il 24 settembre 1910).

In una precedente Nota sull'artemisina [1], dopo aver descritto il metodo per ottenere l'ossima. accennai ai diversi tentativi fatti per prepararne anche l'idrazone, ma non mi fu possibile ricavare un prodotto stabile e abbastanza puro da poterlo sottoporre all'analisi.

Essendomi procurata ora una discreta quantità di artemisina, ho ripreso lo studio in proposito, e non solamente con l'intendi-

(1) P. Bertolo, Sull'artemisina, R Accademia dei Lincei, vol. X. anno 1901 2° sem., fasc. V, pag. 115.

mento di ottenerne l'idrazone e confermare così l'esistenza del — CO — chetonico nella sua molecola, già da me dimostrata con la preparazione dell'ossima, ma allo scopo principale di servirmi di esso idrazone per trasformare il gruppo $\begin{matrix} H_2C\diagup \\ | \\ OC\diagdown \end{matrix}$ in gruppo $\begin{matrix} HC\diagup \\ \vdots \\ HC\diagdown \end{matrix}$ e quindi pervenire al composto del tipo ipo-santonina, cosa che non ho potuto raggiungere finora sottoponendo l'ossima ai comuni processi di riduzione.

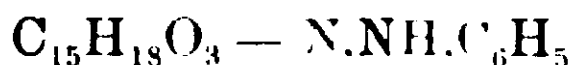
Dopo diversi tentativi ho finalmente ottenuto l'idrazone dell'artemisina con discreto rendimento e in uno stato abbastanza puro da poterlo sottoporre all'analisi.

Le condizioni migliori per prepararlo consistono nell'operare sopra quantità piccole di artemisina.

A tale uopo gr. 10 di artemisina furono disciolti in 400 cc. di acido acetico diluito al 50 %, e la soluzione acetica venne suddivisa ugualmente in cinque palloncini; in ciascuno di essi si aggiunsero a freddo gr. 2 di fenilidrazina e quindi furono lasciati in luogo oscuro per una giornata. All'indomani si trovò depositato in ciascun palloncino un precipitato di color giallognolo, cristallino, aderente alle pareti del recipiente, che venne separato dal liquido prima per decantazione, e poscia raccolto sopra un filtro venne lavato con acido acetico diluito. Dopo due cristallizzazioni dall'alcool diluito al 60 % il prodotto si potè ottenere abbastanza puro.

Così ottenuto l'idrazone si presenta sotto forma di aghi fogliacei splendenti e colorati leggermente in giallognolo. Fonde a 144-145° se si riscalda rapidamente; se però si riscalda lentamente, allora il suo punto di fusione s'innalza sino a 221-222°.

È insolubile nell'acqua e poco solubile nei solventi anidri. Sottoposto all'analisi diede risultati corrispondenti appunto alla formola

$$C_{15}H_{18}O_3 - N.NH.C_6H_5$$

I. Gr. 0,2742 di sostanza disseccata nel vuoto fornirono gr. 0.7156 di CO_2 e gr. 0,1764 di H_2O.

II. Gr. 0,3656 di sostanza disseccata nel vuoto fornirono gr. 0,9552 di CO_2 o gr. 0,2314 di H_2O.

Gr. 0 3153 di sostanza disseccata nel vuoto fornirono c.c. 22 di N alla t. di 25° e P. di 760 mm.

Calcolato per $C_{15}H_{18}O_3N.NH.C_6H_5$	Trovato I	Trovato II
C = 71,59 %	71.17	71.28
H = 6,81 »	7,18	7,05
N = 7,95 »	7,79	

L'*artemisinidrazone*, a differenza della sostanza madre (che è levogira con un potere rotatorio specifico di $(\alpha)_D - 84$), devia a destra il piano della luce polarizzata con un potere rotatorio specifico:

$$(\alpha)_D = + 180$$

come risulta dalla seguente determinazione:

Solvente: alcool a 95°
Concentrazione della soluzione = 1,8128 %
Temperatura: 24°
Lunghezza del tubo in mm. = 22
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$ + 7.2
Potere rotatorio specifico = + 180

Fu ripetuta la determinazione del potere rotatorio sopra una porzione di sostanza dopo averla mantenuta per pochi minuti alla temperatura di 160°, e ciò allo scopo di constatare se col riscaldamento sopra il suo primitivo punto di fusione, si fosse trasformata in un suo isomero. Però la sostanza non subì alcuna modificazione, come dimostra il suo potere rotatorio concordante col precedente:

Solvente: alcool a 95°
Concentrazione dalla soluzione gr. 2,2472 %
Temperatura: 24°
Lunghezza del tubo in mm. 22
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$ + 9
Potere rotatorio specifico = + 182.

L'idrazone dell'artemisina è solubile negli acidi cloridrico e solforico concentrati, impartendo a quest'ultimo una colorazione verdognola. La soluzione solforica per aggiunta di una traccia di

acido nitrico, produce una colorazione rosso-ciliegia. È insolubile nella potassa caustica concentrata e bollente, nè da essa viene alterato.

Questo fatto ha una grande importanza perchè dimostra una modificazione avvenuta nell'aggruppamento lattonico e quindi la sua resistenza verso gli alcali caustici, comportamento ben diverso da quello della sostanza madre.

Riduzione dell'idrazone dell'artemisina. — Ho fatto dei tentativi di riduzione sull'idrazone dell'artemisina, ma finora non mi è stato possibile pervenire al composto del tipo *isosantonina*, come io speravo.

Riducendo con polvere di zinco ed acido solforico l'idrazone. e variando in diversi modi le condizioni della reazione, non si è potuto ottenere alcun composto ben definito, e pare che l'idrazone rimanga inalterato.

Operando la riduzione con amalgama di sodio secondo il metodo di Tafeln. cioè in soluzione alcoolica, a bagno-maria e in mezzo acido, non si è potuto separare nemmeao alcun prodotto di ridu zione ben definito.

Se però nelle identiche condizioni si mantiene il liquido alcalino e la riduzione si prolunga per un paio di giorni, acidificando poscia la soluzione filtrata con acido cloridrico, si separa una sostanza di natura acida, la quale si discioglie nei carbonati alcalini e riprecipita per aggiunta di acido. Questa sostanza contiene ancora azoto. Probabilmente operando in questa maniera la riduzione avviene solamente nel gruppo lattonico, mentre rimane inalterato l'aggruppamento idrazonico.

Lo studio di questo nuovo composto presenta una grande importanza specialmente se sottoponendolo ad altri mezzi di riduzione, si potrà, per decomposizione dell'aggruppamento idrazonico originare l'acido corrispondente all'*iposantonoso*.

La quantità di sostanza madre di cui disponevo non mi ha permesso seguitare lo studio di questo nuovo prodotto di riduzione, che spero riprendere appena potrò procurarmi nuova quantità di artemisina.

Catania. Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

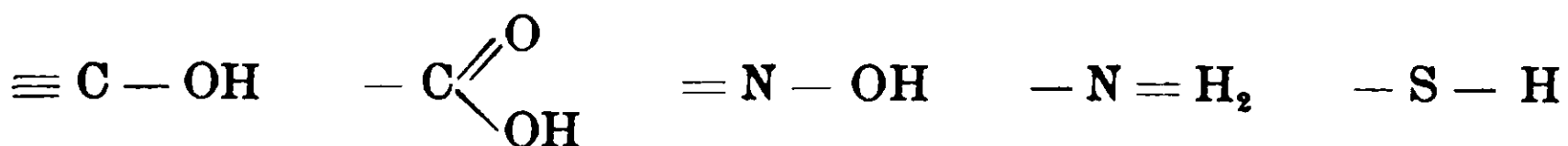
Sulla determinazione degli idrogeni attivi nelle molecole organiche.

Nota di BERNARDO ODDO.

(Giunta il 25 maggio 1911).

E' noto come una delle proprietà più caratteristiche degli alogenomagnesio-alchili risieda nella facilità con cui essi reagiscono con tutti quei corpi contenenti uno o più idrogeni facilmente sostituibili. Si ha cioè eliminazione dell'idrocarburo corrispondente all'ioduro alcoolico impiegato e l'introduzione nella molecola del gruppo —MgX.

In questo modo reagiscono non solo tutti quei corpi la cui funzione chimica è caratterizzata da uno dei seguenti complessi atomici:

$$\equiv C - OH \qquad - C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix} \qquad = N - OH \qquad - N = H_2 \qquad - S - H$$

ma reagiscono ugualmente altri corpi nei quali la presenza di radicali negativi dà carattere acido ad alcuni atomi d'idrogeno, come i composti chetonici capaci di prendere la forma enolica:

$$- CO - CH_2 - \xrightarrow{+ R . MgX} - C(OMgX) = CH -$$

La stessa m.dinitrobenzina svolge un gas quando viene a contatto dell'ioduro di magnesio-metile.

Alcuni anni addietro Tschugaeff [1] propose di servirsi di queste reazioni per caratterizzare la presenza di un gruppo ossidrilico, oltre che per separare un alcool da idrocarburo i cui punti di ebollizione sono vicini.

In seguito Hilbert e Sudborough [2] cercarono di rendere questo metodo quantitativo. Per evitare le cause d'errore dovute alla tensione di vapore dell'etere ed all'azione dell'ossigeno atmosferico, preparano l'ioduro di magnesio-metile in soluzione nell'etere isoamilico ed operano in ambiente di azoto. Il metano che si sviluppa viene misurato per mezzo di un nitrometro di Lunge o di una buretta di Hempel.

[1] Berichte. 1902. p. 3912.
[2] Chem. Soc., t. 85, p. 933, 938, 1904.

In questo modo con i due naftoli, la resorcina, l'acetossima, l'idrato di cloralio, l'ester etilico dell'acido salicilico, il pirogallolo, e l'idrochinone hanno ottenuto un volume di gas vicino al volume teorico. Con i composti chetonici invece, capaci di prendere la forma enolica, come la desossibenzoina, la benzoina, l'acetoacetato di etile, il volume di metano fu trovato inferiore alla cifra teorica, al contrario fu superiore con nitrofenolo.

Per quanto da queste ricerche il metodo si rendeva già applicabile, tuttavia esso prese sviluppo dopo le ricerche di Zerewitinoff (¹), il quale riuscì a superare la maggiore difficoltà riscontrata da Hilbert e Sudborough (la poca solubilità cioè in etere amilico delle sostanze organiche in genere) impiegando la piridina come solvente del corpo da cimentare con i composti organomagnesiaci, tenendo in considerazione quanto io ho dimostrato fin dal 1904 (²), che la piridina cioè reagendo con le combinazioni magnesio-organiche forma dei composti ammonio-ossonici della formola:

$$(C_5H_5N)_2IMgR \, . \, O(C_2H_5)_2$$

nei quali resta inalterato il tipo fondamentale del composto organomagnesiaco impiegato ed il suo comportamento caratteristico con i diversi reattivi.

Servendosi ancora del nitrometro di Lunge ha potuto estendere il metodo a prodotti numerosi e di diversa funzionalità, ed i risultati sono stati superiori ad ogni aspettativa, quando si considera che si tratta di determinare il numero dei gruppi ossidrilici, o degli idrogeni attivi nella molecola per cui gli errori sperimentali possono considerarsi come trascurabili.

Io ho voluto vedere se era possibile determinare gli idrogeni attivi nelle molecole organiche per azione dei composti organomagnesiaci, servendomi del metodo per pesata, analogamente a quanto già da tempo si pratica per il dosaggio dell'anidride carbonica nei carbonati.

In questo modo oltre a semplificare la manualità, non richiedendosi che due pesate di un apparecchio di facile e pronta costruzione, si sarebbe avuto il vantaggio non indifferente di potere

(¹) Berichte, 40, 2023 (1907); 41, 2233; 43, 3590.
(²) Atti R. Acc. Lincei (5), 13, II, 100; Gazz. Chim. Ital., 34, II, 420.

impiegare anche delle quantità rilevanti di sostanza a seconda della grandezza molecolare e del numero degli idrogeni attivi contenuti in essa.

Le esperienze mi hanno confermato le previsioni ed il metodo che io propongo costituisce un mezzo prezioso e rapido di ricerca anche con le più complesse sostanze organiche in cui ci sia cioè da determinare la funzionalità di uno o più idrogeni, siano essi legati all'ossigeno o ad altri elementi come l'azoto e lo zolfo.

Come solvente nella preparazione del derivato organo-metallico mi sono servito dell'etere isoamilico che ha un punto di ebollizione elevato (173°) e come ioduro alcoolico ho impiegato l'ioduro d'etile, presentando l'etano un peso molecolare di già abbastanza grande per il mio caso. Come solvente della sostanza impiegata in esame ho adoperato sia la piridina anidra che l'etere isoamilico, l'anisolo, il toluene o la frazione di ligroina che bollè vèrso i 140 150°.

La piridina l'ho resa anidra distillandola. al riparo dell'umimidità, prima su ossido di bario, calcinato al momento, e poi su poche gocce di acido solforico fumante. Per mantenerla a lungo anidra l'ho conservata con dispositivo analogo a quello che si usa per la conservazione delle soluzioni titolate degli idrati alcalini, chiudendo l'apparecchio con tubi ad *U* ripieni di ossido di calcio e d'idrato potassico fuso di recente.

Gli altri solventi furono tutti accuratamente resi puri ed anidri prima con dei lavaggi con acqua, poi disidratandoli con cloruro di calcio fuso ed infine con sodio metallico.

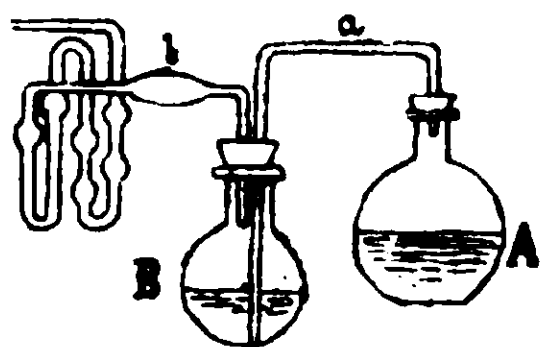
I migliori risultati si ottengono impiegando come solvente la piridina, ma in qualche caso ho notato che con gli altri solventi si ottengono dei numeri che si avvicinano fino alla metà del teorico. Questo fatto io ho riscontrato finora specialmente con qualche acido grasso, e mi riservo di vedere se ciò sia in relazione con la grandezza molecolare della sostanza. come pure riferirò fra breve su esperienze già avviate, tendenti a spiegare il comportamento del tutto anormale della fenolftaleina. Questo indicatore in presenza di solventi anidri, non esclusa la piridina, non mostra alcuno dei suoi ossidrili e ciò credo non privo d'interesse se si tiene conto dei numerosi e svariati lavori che si sono fatti in questi ultimi anni sulla teoria degli indicatori in genere.

Per la preparazione dell'ioduro di magnesio-etile, impiegava, come descriverò fra breve, uno dei due palloni di cui è costituito l'apparecchio, attaccandolo ad un refrigerante a ricadere chiuso con valvola ad acido solforico. Usava del magnesio in nastri ed a questo aggiungeva lo ioduro alcoolico in piccolo difetto rispetto alla quantità stechiometrica di magnesio, e poi circa dieci volte in volume di etere isoamiiico.

Usare in piccolo difetto l'ioduro alcoolico è consigliabile affinchè si sia sicuri che non ne resti inalterato nel reattivo, altrimenti potrebbe sfuggire con l'etano dato il suo basso punto di ebollizione.

Dopo circa mezz'ora di riscaldamento si ottiene la soluzione del derivato metallico, la cui quantità da impiegare varia naturalmente a seconda la natura e la quantità della sostanza in esame. Tutte le mie esperienze vennero regolate in modo da poter pesare circa 1 dgr. di etano.

L'apparecchio di cui mi sono servito come si vede dall'unito disegno:

consta di due palloncini di vetro sottile di cui uno B di circa 50 cmc. a fondo rotondo contiene la soluzione in etere amilico dell'ioduro di magnesio-etile, che si è avuto cura di preparare precedentemente e come ho già detto nello stesso palloncino: l'altro A è a fondo piatto e contiene la sostanza in esame che si è pesata prima nello stesso palloncino e disciolta poi nel solvente adatto.

Il tubo di vetro *a* con le due estremità aperte, passa attraverso dei tappi di gomma a chiusura ermetica: il pezzo *b* viene fissato ai pallone B pure per lo stesso tappo di gomma ed è costituito anzitutto dalla bolla di vetro, piena di lana di vetro, ben pigiata, e poi da una serie di piccole bolle contenenti dell'acido solforico concentrato. Stabilita la tara di tutto l'insieme dell'apparecchio, che oscilla tra gli 80-90 gr. si attacca mediante l'estremità di *b* ad un tubo ad U contenente della potassa e del cloruro di calcio, tubo che comunica a sua volta con una boccia contenente una soluzione alcalina di acido pirogallico, che ha lo scopo di fissare l'O atmosferico che altrimenti verrebbe assorbito dal composto organo-metallico. Per mezzo di un piccolo tubo di caout-

chouc che si attacca all'estremità della boccia ad acido pirogallico si aspira qualche bolla d'aria. La pressione diminuisce in A e quando si cessa d'aspirare la soluzione di ioduro di magnesio-etile da B sale nel tubo *a*. A questo punto si osserva se il livello del liquido nel tubo resta per qualche minuto alla stessa altezza per assicurarsi che non ci sono delle perdite in tutto l'apparecchio.

Allora si aspira una maggior quantità d'aria, ciò che determina il passaggio della soluzione di ioduro di magnesio-etile in A. In questo modo si ha la formazione dell'etano, che vien cacciato per *a*, dopo essersi completamente liberato dai vapori del solvente, passando anzitutto per B che vien tenuto immerso fra pezzetti di ghiaccio e poi per la bolla contenente la lana di vetro ed infine attraverso l'acido solforico. Quando lo sviluppo cessa, si fa arrivare di nuovo un po' di composto organo metallico in A, aspirando con precauzione sempre per la boccia contenente acido pirogallico e si continua così, agitando per bene A fino a che cessa lo sviluppo del gas.

La reazione fra l'ioduro di magnesio-etile e la maggior parte dei composti ossidrilati, come anche con i corpi contenenti i gruppi $=$ N H, — S H avviene e si completa anche a temperatura ordinaria impiegando come solvente la piridina; in alcuni casi si svolge con forte sviluppo di calore, ed allora è necessario di tenere immerso in acqua fredda anche il palloncino A in modo da poterla meglio regolare, e per impedire sopratutto che la piridina reagisca essa stessa con sviluppo di gas sul composto organo-metallico (1). Con gli altri solventi ciò non è necessario, e cessato lo sviluppo conviene immergere A in un bagno d'acqua a 50-60° e di agitare, per completare la reazione.

Dopo quest'ultima operazione si aspetta che il tutto ripigli perfettamente la temperatura ambiente. si distacca b dagli apparecchi di purificazione, e si ritorna a pesare: la differenza di peso rappresenta l'etano sviluppatosi (2).

(1) Esperienze in corso, che verranno rese note quanto prima, tendono a dimostrare che la piridina, molto lentamente a temperatura ordinaria, più facilmente a temperatura elevata, si comporta anche con i composti organo-magnesiaci in modo analogo che col sodio, che, come è noto, fornisce principalmente, con sviluppo d'idrogeno γ.bipiridile, bipiridina e isonicotina.

(2) Prima di pesare bisognerebbe ristabilire nell'apparecchio l'atmosfera di aria in cui si era fatta la prima pesata. Far passare dell'aria però non è

Il percento dei gruppi oesidriliei si calcola con la formola:

$$\text{I)}\quad X = (-OH\%) = \frac{C.\,17{,}008\,.\,100}{30.04\,.\,P} = 56{,}6178\,\frac{C}{P}$$

in cui 17,008 è = OH; 30.04 è il peso molecolare di C_2H_6; 56,6178 è nn fattore che ho ricavato dalle tre quantità costanti, C indica l'etano trovato, P il peso della sostanza impiegata.

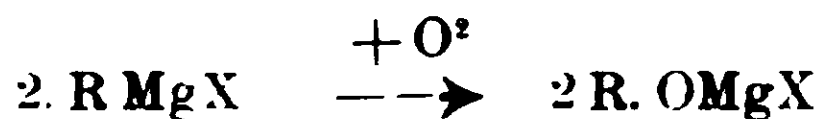
Il numero degli ossidrili nella molecols si ottiene con la formola:

$$\text{II)}\quad y = \frac{C\,.\,M}{P.\,30.04}$$

in cui rimanendo lo stesso il valore di C e P, viene indicato con M il peso molecolare della sostanza impiegata.

---

possibile perchè l'ossigeno atmosferico, come ho già ricordato, reagisce con i composti organo-magnesiaci secondo l'equazione:

$$2.\,RMgX \xrightarrow{+O^2} 2\,R.\,OMgX$$

Fortunatamente però la densità dell'etano è molto vicina a quella dell'aria: per 1000 cc. si ha una differenza in peso di gr. 0,0487, a 0° e 760 mm.

Ora se si considera il volume già piccolo dell'apparecchio da me usato, diminuito dal contenuto in solvente sia dell'ioduro di magnesio etile che della sostanza in esame, come pure del volume occupato dalla lana di vetro, dall'acido solforico, dalla bacchetta di vetro e dai tappi, si arriva, come io ho calcolato in qualche caso, ad un volume di etano di circa 100 cc. pari a gr. 0,13421 (0° e 760 mm) che è presso a poco la quantità di etano che ho cercato di pesare in ogni determinazione.

La differenza in peso rispetto all'aria diviene quindi di gr. 0,0048, quantità che dovrebbe essere aggiunta al peso di C_2H_6 trovato.

Ma è evidente che non tutta l'aria dell'apparecchio viene spostata dall'etano, ma avverrà diffusione e quindi la quantità calcolata diventa ancora minore.

Data tuttavia la natura della determinazione pur volendone tenere conto, il % in — OH o in H attivi variano di poco e ciò anche per molecole grandi e contenenti un solo ossidrile.

Così per l'alcool cetilico, che è uno fra i pochi che mi ha fornito meno buoni risultati, si ottengono i numeri seguenti con o senza la correzione:

Sostanza impiegata gr. 1,5864 — C_2H_6 trovato gr. 0,1564 (I)
» » (corr. » 0,1612 (II)

	Trovato I	Trovato II	Calcolato
— OH %	5.54	5,71	7,02
— OH nella molecola	0,79	0,81	1

Nella seguente tabella riunisco i risultati ottenuti con alcuni alcooli, fenoli, acidi. Il metodo si presta anche per le ossime di cui riporto i valori per la canferossima, la sola che ho finora cimentato.

TABELLA I.

	Sostanza impiegata gr.	Etano trovato gr.	% in — OH		Numero degli — OH nella molecola	
			Trovato	Calcolato	Trovato	Calcolato
Alcool etilico . .	0,2020	0.1360	38,11	36,92	1 03	1
Alcool propilico .	0,3012	0,1488	27 97	28,31	0,98	1
Alcool amilico (iso)	0,3780	0.1202	18.00	19 30	0,93	1
Alcool cetilico . .	1.5964	0,1564	5,54	7,02	0,79	1
Glicol etilenico . .	0,1402	0.1422	57,42	54,84	2,02	2
Glicol propilenico .	0.2292	0.1828	45 15	44,74	2,01	2
Alcool allilico . .	0,2190	0,1038	26 83	29.30	0,91	1
Geraniolo	0,8240	0,1632	11,21	11,03	1,01	1
Eritrite	0,1910	0,1794	53.17	55.72	3,81	4
Mannite	0,1249	0,1201	54,44	56.04	5,82	6
Alcool benzilico ,	0,4148	0.1164	15,88	15,74	1.00	1
Metilfenilcarbinolo	0,4832	0,1118	13.09	13,93	0,93	1
Trifenilcarbinolo .	0,7904	0,0960	6.87	6.53	1 05	1
Mentolo	0,5914	0,1130	10,81	10,89	0.99	1
Fenolo . - . . .	0,4486	0,1626	20.52	18.08	1.13	1
Resorcina	0,1704	0,1001	32,25	30.91	2,15	2
Naftolo (β) . . .	0,4106	0.0801	11.04	11,80	0,93	1
Benzoina	0,5894	0,0862	8,28	8.02	1.03	1
Acido acetico . .	0,1946	0.0798	23.21	28,33	0,81	1
Acido butirrico (normale) . . .	0,3416	0.1105	18,31	19,31	0,94	1
Acido salicilico . .	0.2126	0,0901	23,99	24,64	1,94	2
Acido benzensolfinico	0.3710	0,0746	11.38	11,97	0.95	1
Canforossima . .	0,2937	0,0620	11,95	10.18	1,17	1

Se una sostanza contiene gruppi di natura diversa come — OH = N H, — NH_2. — SH oppure acqua di cristallizzazione, allora si calcola la percentuale in idrogeno attivo ed a questo scopo serve la formola:

$$\text{III)} \quad x_1 = (H\ \%) = \frac{C.\ 1,008\ .\ 100}{30\ 04\ .\ P} = 3,3555\ \frac{C}{P}$$

mentre per calcolare il numero degli idrogeni attivi nella molecola vale la formola II, e qui sotto riporto i risultati ottenuti con le sostanze che ho finora prese in esame.

TABELLA II.

	Sostanza impiegata gr.	Etano trovato gr.	% in H		Numero degli H nella molecola	
			Trovato	Calcolato	Trovato	Calcolato
Pirrolo	0,2016	0,0896	1 47	1,49	0.99	1
Indolo	0.1422	0.0298	0,69	0,85	0,81	1
Metilchetolo . . .	0,1521	0,0341	0,74	0 76	0.97	1
Scatolo	9.1231	0,0276	0,74	0,76	0.97	1
Carbazolo	0,5070	0,0910	0.60	0,60	0.99	1
Dietilammina. . .	0,3145	0.1269	1,35	1,37	0,98	1
Difenilammina . .	0.5305	0,0952	0.60	0,59	1 01	1
Succinimmide . .	0,3480	0.1009	0,97	1.01	0.95	1
Acido tioacetico .	0.1206	0,0369	1,02	1,32	0,77	1

Evidentemente il mio metodo potrà applicarsi anche a sostanze inorganiche e su questo argomento sono già in corso delle esperienze in questo laboratorio.

Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università, maggio 1911.

Sulla radioattività dei prodotti della recente eruzione dell'Etna

Nota preliminare di A. PIUTTI e G. MAGLI

(Giunta il 23 ottobre 1910).

Le precedenti ricerche fatte da uno di noi sopra i materiali vulcanici del Vesuvio [1], ci hanno naturalmente condotto a studiare quelli della recente eruzione dell'Etna dal medesimo punto di vista, cioè dell'eventuale contenuto in Elio nei prodotti eruttati.

L'illustre prof. Annibale Riccò, Direttore dell'Istituto Astrofisico di Catania. ha avuto la grande cortesia di fornirci un copioso materiale a tale uopo, raccolto ancora caldo o eruttato da qualche giorno, e, mentre di ciò lo ringraziamo in modo particolare, comunichiamo intanto i risultati avuti, in ordine della radioattività, di alcuni esemplari, essendo stata questa, come altrove è stato accennato [2] la guida della scoperta dell'elio nello zircone vesuviano.

Per illustrare detto materiale dal punto di vista della provenienza crediamo bene di premettere alcune notizie sulla recentissima conflagrazione etnea che ci furono fornite dall'egregio dottore Francesco Stella Starrabba, assistente alla Cattedra di Geografia Fisica di questa Università.

La eruzione dell'Etna che ora può dirsi completamente finita, dopo circa un mese di notevole attività, ebbe principio la mattina del 23 dello scorso marzo alle ore otto circa, per una fenditura apertasi sui fianchi meridionali del Vulcano. a SW della « Montagnola » quasi all'estremo limite superiore della vegetazione. Da circa 18 anni l'Etna aveva conservato la massima calma, non tenendo conto del tentativo di eruzione, dell'aprile 1908, abortita, solo dopo pochi giorni; sicchè era stato superato di molto il periodo medio di riposo di questo vulcano, periodo che negli ultimi secoli si è mantenuto in media intorno ai 6 anni. La formazione dell'attuale fenditura fu preceduta nella notte da violenti terremoti

(1) A. Piutti, Rend. R. Acc. Sc. Fis. e Mat. di Napoli, S. 3, vol. XV, p. 203, (1909). Gazz. Chim., Anno XL, P. I, fasc. V, pag. 435 (1910).

(2) R. Acc. Sc. Fis. e Mat. di Napoli, ibid. pag. 213. Gazz. Chim., ibidem, pag. 466.

nelle regioni elevate etnee, che però non giunsero a scuotere le abitate ed in numero di 23 furono segnalate dall'Osservatorio Geodinamico di Catania. Questa eruzione, al contrario di quella del 1908, ha avuto carattere prevalentemente effusivo, donde la scarsezza di fenomeni premonitorii, la non grande quantità di vapori emessi durante tutto il periodo e la quasi completa calma conservata da tutta la regione etnea. I boati ed i rombi ordinariamente avvertiti sino da grandi distanze quando l'Etna è in eruzione, stavolta sono stati uditi e debolmente durante i primi giorni in quantità molto scarsa.

La fenditura che ha dato luogo a questa eruzione ha direzione presso a poco S-SW, N-NE con una lunghezza intorno ai 1500 m., molto vicina a quelle formatesi durante la grande ultima eruzione del 1892; lungo di essa stanno allineati 13 conetti, eruttanti vapore misto a poca sabbia e ceneri quelli più in alto, mentre quelli situati al punto più basso della fenditura e che hanno raggiunto un'altezza notevole, durante il parossismo eruttavano principalmente scorie e lapillo. Sono questi i coni battezzati col nome di Annibale Riccò. Le lave si aprirono il varco quivi per una larga fenditura, sgorgando fluidissime i primi giorni, tanto da raggiungere ai principî della colata una velocità media di parecchi metri al secondo; a motivo di tale straordinaria fluidità e dell'accentuato pendìo di quelle elevate regioni, tale torrente potè percorrere nelle prime quindici ore una distanza di 7 km., invadendo successivamente, con una fronte di 500 m. una delle regioni più fertili del « bosco etneo », stendendovisi sopra con uno spessore variante dai 6 ai 15, ed in qualche punto anche dai 30 ai 40 metri. Nei giorni successivi l'attività eruttiva proseguì con notevole intensità succedendosi a brevi periodi di rilassamento altri di violento parossismo, ma l'avanzamento delle lave presto si ridusse a proporzioni modeste così che al sesto od al settimo giorno il fronte della colata principale progrediva in media solo dai 15 ai 35 metri all'ora. Al finire della prima decade di aprile può dirsi che la corrente abbia cessato di avanzarsi, salvo i progressi di qualche ramo laterale distaccatosi qua e là, dopo aver percorso oltre undici chilometri di cammino ed aver minacciato seriamente Belpasso, uno dei più popolosi paesi dell'Etna. La temperatura delle lave, misurata il primo giorno alla fronte della colata a circa 7 km. di di-

stanza dalle bocche di emissione, si manteneva sopra i 1000° (circa 1200°) ed il colore osservato di notte andava dal rosso ciliegia lontano dalle bocche, al rosso chiaro, ed in taluni momenti quasi al bianco, in vicinanza di esse Tale enorme temperatura non ha impedito però il rapido raffreddamento dei fianchi della colata così che, dopo poche ore, in alcuni tratti vi si poteva camminare su impunemente, e dove cominciava appena il raffreddamento si deponevano in grande abbondanza sublimazioni di cloruro di ammonio. I vapori cloridrici che si sono svolti copiosamente lungo tutto il suo percorso impregnavano talmente l'aria da rendere, in vicinanza di essa, assai penosa la respirazione. La lava attuale, come tutte le recenti etnee, è di natura doleritica, consta prevalentemente di plagioclasi assai basici in cristalli visibilissimi ed in minore quantità di granuli di olivina e di augite.

I materiali detritici emessi durante questa eruzione si limitano alle scorie in blocchi di varia grandezza che quasi esclusivamente compongono i coni eruttivi inferiori ed alle sabbie e lapilli dei conetti superiori. Durante la prima giornata piovve nei pressi del teatro eruttivo, per un raggio di circa 2 km., una sabbia a grani delle dimensioni di un chicco di miglio; ad un raggio di 10 km una cenere grossolana nera ed assai lucente; a Catania che ne dista circa 25 km. piovve in piccolissima quantità una cenere a grana finissima, anche nera e lucente.

Le determinazioni delle radioattività di tale materiale eruttato vennero eseguite con un elettroscopio Wilson sensibile a meno di un diecimillesimo di UO_2, contenuto nella quantità di sostanza esaminata e col metodo indicato in altro lavoro [1].

Nella seguente tabella riassumiamo i risultati ottenuti. In questa al nome del materiale segue il giorno in cui è stato raccolto ed al valore della radioattività è apposta l'indicazione della data della determinazione sembrandoci utile il farlo, specialmente in questo caso nel quale si sa con una certa approssimazione il momento nel quale il materiale è fuoriuscito dalle bocche vulcaniche.

[1] Gazz. Chim., XL, p. i, 447.

RADIOATTIVITA'

DI ALCUNI PRODOTTI ERUTTATI DALL'ETNA NEL MARZO 1910

Numero d'ordine	MATERIALE	DATA della raccolta del materiale	Valori medi della RADIOATTIVITA' compless. determinata in 1 gr. di sostanza: riferita ad 1 gr. di UO_2	calcolata per UU	DATA della determinazione
1	Sabbia sottile dei crateri più alti raccolta all'estremità N-E della frattura	2 aprile 1910	$10^{-3} \times 0,03$	$10^{-3} \times 0,026$	29 aprile 1910
2	» in piccoli granuli raccolta ad Owest a metà della frattura . .	4 » »	» 0,0	» 0,0	30 » »
3	» » » » » » (¹) . .	12 maggio »	» 0,0	» 0,0	11 luglio
4	Lava traboccata dalla frattura	4 aprile »	» 0,16	» 0,14	30 aprile
5	» raccolta ad Est delle bocche laviche	2 » »	» 0,16	» 0,14	» » »
6	» » » » »	2 » »	» 0,0	» 0,0	» » »
7	» della colata inferiore	28 marzo »	» 0,235	» 0,21	18 » »
8	» » » superiore	29 » »	» 0,31	» 0,27	16 maggio »
9	» con azoturo di ferro (?) raccolta verso la metà della colata (¹) .	12 maggio »	» 0,0	» 0,0	14 luglio »
10	Pomice (?) raccolta verso la metà della colata (¹)	» » »	» 0,27	» 0,23	15 » »
11	Scoria a 300 m. dalla bocca portante sublimazioni bianche	28 marzo »	» 0,235	» 0,21	18-21 apr. »
12	» su cui son deposte le sublimazioni bianche prodotte da fumarole .	29 » »	» 0,16	» 0,14	21 » »
13	Sublimazioni bianche sulla scoria n. 11	28 » »	» 0,63	» 0,57	18-21 » »
14	» » » » » 12	29 » »	» 2,08	» 1,83	18-21 » »
15	» » ad Ovest delle bocche laviche	4 aprile »	» 0,20	» 0,18	12 maggio »
16	» » » Est » » »	» » »	» 1,04	» 0,92	» » »
17	» » » » » » »	» » »	» 0,31	» 0,27	14 » »
18	» » su scoria prelevata a due terzi dalla frattura (¹) .	12 maggio »	» 1,38	» 1,21	15 luglio »
19	» gialle ad Ovest delle bocche laviche	4 aprile »	» 0,52	» 0,46	12-14 mag. »
20	» » presso il cratere del Diavolo a tramontana . .	14 » »	» 0,97	» 0,85	» » »
21	» » ad Ovest delle bocche laviche . , . . .	4 » »	» 0,42	» 0,37	» » »
22	» » al di sopra del cratere del Diavolo	13 » »	» 1,05	» 0,92	» » »
23	» rosse presso il cratere del Diavolo a tramontana. . . .	» » »	» 3,12	» 2,74	» » »
24	» » da sotto la bocca del cratere	14 » »	» 2,53	» 2,23	14-16 » »
25	» » rossastre sulla lava della colata superiore n. 5. .	29 marzo »	» 0,97	» 0,64	» » »

(¹) Questi ed altri campioni ho raccolto io stesso durante una magnifica ascensione sull'Etna fatta nei giorni 11 e 12 maggio insieme al Prof. G. Grassi ed al Dott. Ponte, della R. Università di Catania.

Avendoci favorito il bel tempo potemmo esaminare con frutto ma non senza pericolo a causa delle frane, tanto nella salita come

La precedente tabella fa vedere che di tutto il materiale eruttato le sabbie sono quelle che mostrano la minima radioattività, e che ad esse seguono in ordine crescente le lave, le scorie, ed in ultimo le sublimazioni e le incrostazioni.

I limiti della radioattività per il materiale esaminato sono compresi fra 0 e 2.74×10^{-3} u. u. i quali coincidono con quelli determinati da Trovato Castorina [1] per il materiale di precedenti eruzioni (0.1×10^{-3} a 2.2×10^{-3}).

I prodotti corrispondenti del Vesuvio hanno dato invece per le eruzioni precedenti al 1906, secondo le ricerche di Scarpa [2] e Nasini [3] valori compresi fra 0.25×10^{-3} e 0.30×10^{-3} e per la eruzione dell'aprile 1906 i seguenti valori espressi in U. U.:
per le *ceneri* e *lave*, secondo Becker [4], da $0,05 + 10^{-3}$ a $0,1 \times 10^{-3}$
per i *lapilli* e le *lave* secondo Scarpa [4] da $0,05 \times 10^{-3}$ a 0.33×10^{-3}
per le *ceneri* ed i *lapilli* secondo Nasini [5] da $0,7 \times 10^{-3}$ a $0,37 \times 10^{-3}$

Ma non essendo precisato mineralogicamente il materiale esaminato e non conoscendo il tempo trascorso fra il suo efflusso e la determinazione della radioattività i confronti fra i materiali eruttati dai due vulcani non possono essere, per questo riguardo, abbastanza attendibili.

Ciò che intanto possiamo affermare con sicurezza è che anche nei prodotti dell'Etna la radioattività delle sublimazioni e delle incrostazioni supera quella degli altri materiali e ciò non pare che

(1) Atti Acc. Gioenia, Catania, LXXXIV e LXXXVI, 1905.
(2) R. Acc. Lincei, gennaio 1907.
(3) R, Acc. Lincei, ottobre 1906.
(4) Ann. d. Phys. 20, 3, 1906.
(5) Durante una escursione fatta il 17 Luglio 1910 sul cratere del Vesuvio raccolsi sull'orlo che sovraincombe alla Stazione superiore della funicolare Cook, non ancora in esercizio recentemente franatosi, alcuni campioni di sabbia ed una incrostazione ricoperta dalla stessa, nei quali venne determinata subito la radioattività dal dott. Nagli collo stesso istrumento che servì in precedenza, ottenendo i seguenti risultati:

Sabbia sottile	$10^{-3} \times 0,06$	U. U.
» grossa	» $\times 0,11$	»
Incrostazione sottostante .	» $\times 0,42$	»

Questi valori sono analoghi a quelli ottenuti dagli indicati sperimentatori.

A. P.

sia in relazione colla presenza del piombo, come è il caso dei materiali del Vesuvio, poichè nelle analisi di tali incrostazioni non abbiamo potuto rinvenire finora questo elemento.

R. Università di Napoli, maggio 1910.

Sui cloroguaiacoli.

Nota di TEMISTOCLE JONA e G. B. POZZI.

(Giunta il 28 ottobre 1911).

Dei derivati monoalogenici del guaiacolo pochi erano sin'ora noti.

Kautske nel 1895 aveva preparato un benzoilbromoguaiacolo fondente a 76-78, per bromurazione del benzoato di gnaiacolo; poscia sottoponendolo a saponificazione aveva ottenuto un monobromoguaiacolo sotto forma di un olio bruno, senza determinarne le costanti fisiche e senza fissare la posizione del bromo nella molecola (1).

Nel 1898 Peratoner e Ortoleva giungevano ad un monoclorogua-iacolo (nonchè ad alcuni derivati polialogenici) facendo agire il cloruro di solforile sul guaiacolo (2).

Poichè il monocloroguaiacolo da essi ottenuto dà per eterificazione con ioduro di metile e idrato di potassio l'1-2-4 cloroveratrolo che si ottiene anche per altra via eterificando la 1-2-4 cloropirocatechina, e poichè questa trattata con cloruro di solforile dà la 4-5 bicloropirocatechina da cui si passa con pentacloruro di fosforo al tetraclorobenzolo simmetrico di Iungfleisch (3) e di Beilstein e Kurbatow (4), essi stabilirono che la posizione dell'atomo di cloro nella molecola deve trovarsi in posizione meta o in posizione para rispetto all'ossidrile.

(1) Journal praktische Chemie 1895 *51*, 213.
(2) Gazz. chim. ital. 1898 I 228.
(3) Annales d. Chimie et phys (4) *14* 186.
(4) Liebig's Annalen *152* 247 e *192* 236.

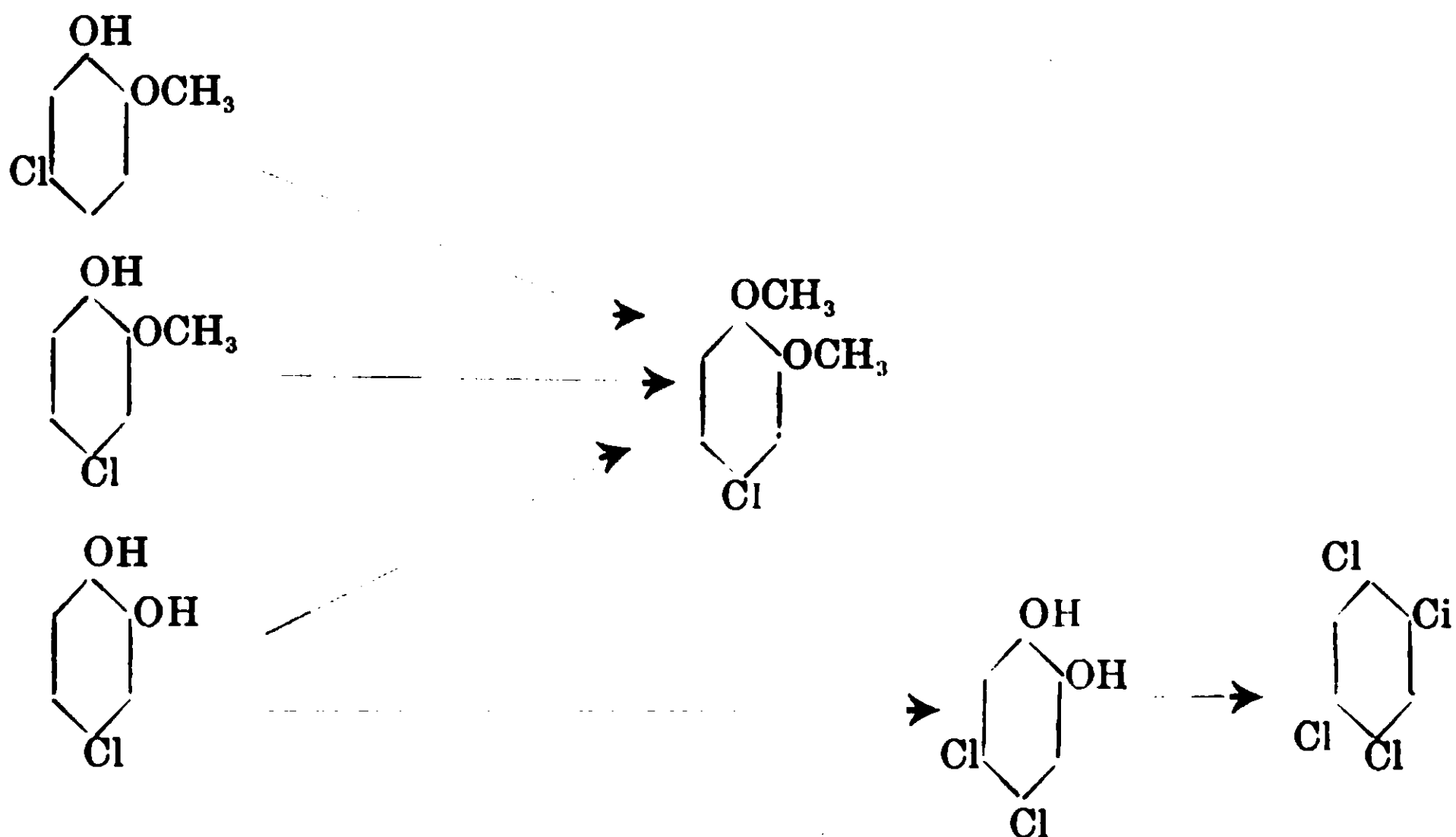
OH
OCH$_3$
Cl

OH
OCH$_3$
Cl

OCH$_3$
OCH$_3$
Cl

OH
OH
Cl

OH
OH
Cl
Cl

Cl
Cl
Cl
Cl

Poco dopo, (pure nel 1898) la Casa Hoffmann La Roche e C. di Basilea brevettava un processo per la preparazione del 4- bromoguaiacolo [1].

In seguito (nel 1907) Mameli e Pinna ottenevano per riduzione del benzolazoguaiacolo colla fenilidrazina secondo il metodo di Oddo e Puxeddu [2], diazotazione del 4- amino guaiacolo ottenuto e successiva decomposizione del diazoniosale in presenza di ioduro rameoso, un iododerivato del guaiacolo in cui il iodio è in para rispetto all'ossidrile [3].

Poco dopo, Tassily e Leroide, iodurando l'acetilguaiacolo con iodio e ossido di mercurio in soluzione di tetracloruro di carbonio e in presenza di anidride acetica, preparavano e brevettavano un derivato monoiodurato [4] per il quale essi erroneamente fissarono in 4 la posizione del iodio mentre, come in seguito dimostrò Mameli, è invece in 3 [5].

In fine Roberston nel 1908 pervenne a un 4- e a un 6- bromoguaiacolo per mezzo della bromurazione a zero del guaiacolo sciolto

(1) Patentbl *20*, 811 DRP 105052.

(2) Gazz. chim. ital. 1905. *35*, II, 598.

(3) Archivio di farmacologia Sper. e Scienze affini 1907 *6*, 193.

(4) Brevetto francese 371982 e Comptes rendus de l'Acad d. Sciences *144* 757.

(5) Gazz. chim. it. XXXVII P. II.

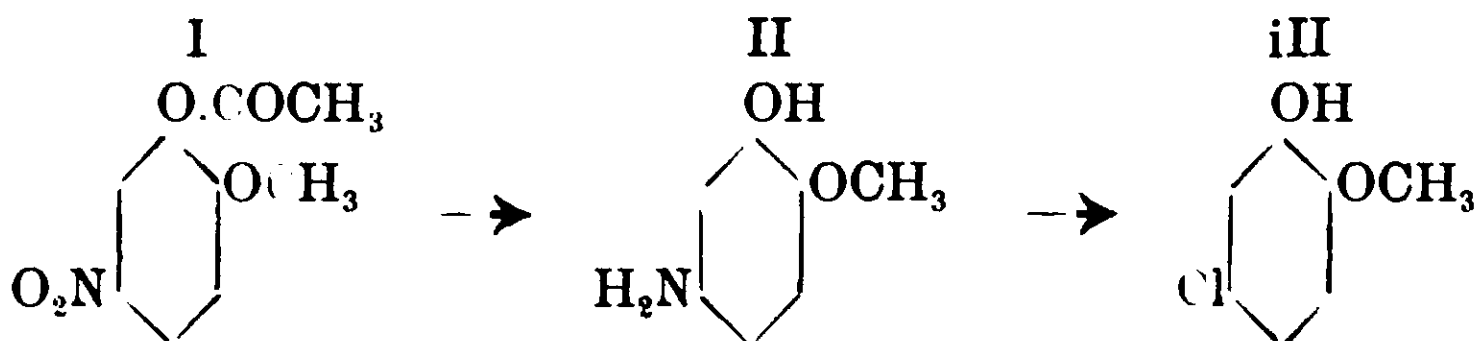
(6) Proceedings Chem Soc. *24* 73 30[3 e Journ. Chem. Soc. London *93*, 788-98

in acido acetico e in presenza di acetato di sodio ([6]). Il 4-bromoguaiacolo da Roberston ottenuto allo stato liquido, era già stato, come fu detto, preparato da Hoffman La Roche e C., ma sotto forma solida ([1]).

Noi ci siamo proposti in questa prima nota di preparare il 4 e il 5 cloroguaiacolo e di fissare quale delle due posizioni del cloro indicate come possibili da Peratoner e Ortoleva pel loro derivato monoalogenico, spetti al prodotto da essi ottenuto.

A questo scopo abbiamo eseguite due serie di ricerche:

1. Per nitrazione dell'acetilguaiacolo passammo al 5-nitroacetilguaiacolo di Cousin ([2]) e per riduzione di questo all'amina che non era stata ancora prima di noi isolata e della quale preparammo alcuni derivati (acetilaminaguaiacolo, dibenzoilaminoguaiacolo). Diazotando il 5 animoguaiacolo (II) e praticando il metodo di clorurazione di Sandmayer ([3]) abbiamo ottenuto il 5 cloroguaiacolo (III) per proprietà e per costanti fisiche diverse da quello che era già in precedenza noto. Del 5 cloroguaiacolo abbiamo preparato dei derivati (cloracetil, clorobenzoil e cloroetilguaiacolo).

I: $O.COCH_3$, OCH_3, O_2N → II: OH, OCH_3, H_2N → III: OH, OCH_3, Cl

Che il cloro sia realmente in posizione 5 rispetto all'ossidrile risulta dalla serie di passaggi praticati e dal composto da cui siamo partiti per il quale la posizione del nitrogruppo nella molecola, prima stabilita in modo errato da Cousin, fu ben fissata da Ludwing Paul ([4]).

Infatti Paul constatò l'identità del 5 nitroguaiacolo con quello ottenuto per diazotazione del 2-metossi 1-amino 5 nitrobenzolo la cui formola era già stata ben stabilita sia perchè era stato preparato da Cahours ([5]) per riduzione del dinitroanisolo di Willgerodt ([6]) sia perchè era stata dimostrata da Freyss ([7]) come una metanitroanisidina.

([1]) L. c.
([2]) Journal de Pharm. et de Chimie 1899 *9* 276.
([3]) Berichte d. deut. chem. Gesellschaft 17 1663,
([4]) Compt. Rend. 1907, 144, 759.
([5]) Ann. d. Chem. 1850, 74, 301.
([6]) Berichte d. deut. chem. Ges. 1879, 12, 763.
([7]) Chem. Centralblatt 1901, I 739.

Ludwig Paul richiama anche l'attenzione sulla coincidenza del 5- nitroguaiacolo col nitroanisolo che Griess ([1]) aveva assai prima ottenuto decomponendo il diazoamidonitroanisolo con acido cloridrico.

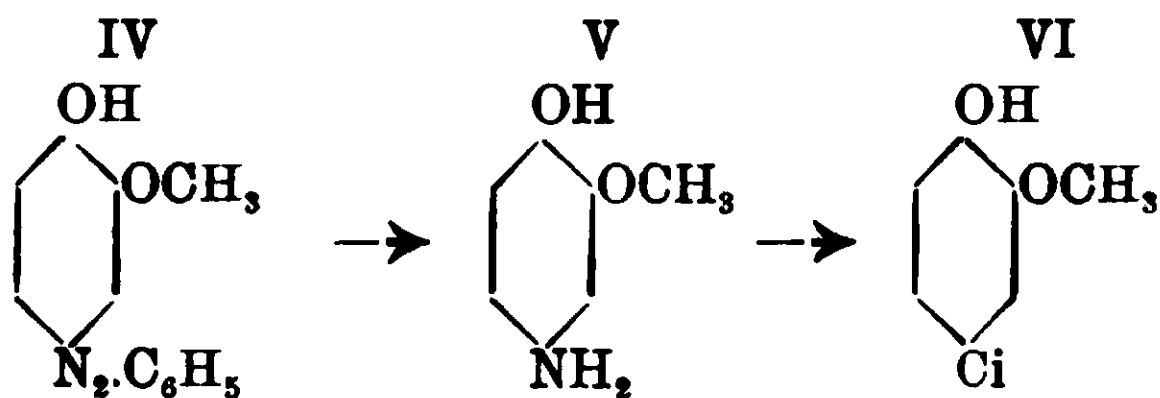
Reverdin e Criepieux ([2]) confermarono il risultato delle ricerche di Ludwig Paul con la prova del punto di fusione della miscela del 5-nitroguaiacolo col 4-nitroguaiacolo. Infine Mameli ([3]) riducendo il nitroguaiacolo di Cousin, diazotando l'amino derivato ottenuto e decomponendo con cianuro rameoso il diazoniosale, ottenne un nitrile.

$$OH : OCH_3 : CN = 1 : 2 : 5$$

che, per saponificazione fornì l'acido isovanillinico.

$$OH : OCH_3 : COOH = 1 : 2 : 5$$

2. Per riduzione del p-benzolazoguaiacolo (IV) colla fenilidrazina secondo il metodo di Oddo e Puxeddu, passammo al p-aminoguaiacolo (V), di cui preparammo alcuni derivati. Da questo per diazotazione e successiva decomposizione del diazoniosale in presenza di cloruro rameoso passammo al p-cloro guaiacolo (VI), che identificammo con quello già menzionato di Peratoner e Ortoleva per mezzo dei punti di fusione dei benzoilderivati.

IV		V		VI
OH, OCH_3, $N_2.C_6H_5$	→	OH, OCH_3, NH_2	→	OH, OCH_3, Cl

Anche in questo caso la posizione del cloro risulta in modo indubbio dalla trafila delle reazioni indicate. E' infatti noto che nella copulazione di un diazoniosale con un fenolo, l'azogruppo va sempre ad occupare la posizione para rispetto all'ossidrile se essa è libera.

Inoltre il 4 aminoguaiacolo ottenuto per riduzione del benzolazo-guaiacolo è identico a quello preparato da altri con altri pro-

([1]) Ann. der chemie 1862, 121, 278.
([2]) Ber deut. chem. Gesell. 1906, 39, 4232.
([3]) Gazz. chim. it. XXXVII parte II, 366.

cessi che non lasciano dubbio sulla posizione del gruppo aminico.

Infatti fu preparato dalla Chemische Fabrik auf Actien (E. Schering (1) riducendo il 4-nitroguaiacolo ottenuto dalla 4-nitro 1 acetil-o-anisidina di Mühlhauser (2); Freyss (3), che aveva ottenuto il 4-nitroguaiacolo dalla nitroortoanisidina, provò che in questa il nitrogruppo è in para rispetto al gruppo NH_2 perchè per riduzione dà un diaminoanisolo che presenta le reazioni delle paradiamine.

Il 4- aminoguaiacolo fu pure preparato da Pfob (4) riducendo il 4-nitroguaiacolo che egli stesso aveva ottenuto facendo agire l'acido nitroso sul guaiacolo e che Best (5) già primo era riuscito ad avere per azione degli alcali sulla 4-nitrosometilanisidina.

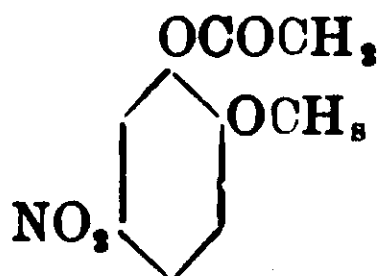
Va notato, come conferma, ohe Pfob e Best avevano ottenuto facilmente dal p-nitroguaiacolo la corrispondente metossi p-chinon-diossina.

Pupe (6) ridusse il prodotto ottenuto copulando l'acido diazobenzolsolfonico col guaiacolo, e dimostrò la posizione 4 del NH_2 rispetto all'ossidrile passando al 4-cianoguaiacolo, identico a quello preparato da Markus (7) dall'ossima della vanillina.

Mameli (8) passando dal p-amino-guaiacolo al nitrile, e poscia saponificando questo, ottenne l'acido vanillinico, come dal 5-aminoguaiacolo aveva ottenuto in modo analogo l'acido isovanilico.

PARTE SPERIMENTALE

Preparazione del 5-nitro-1-acetilguaiacolo

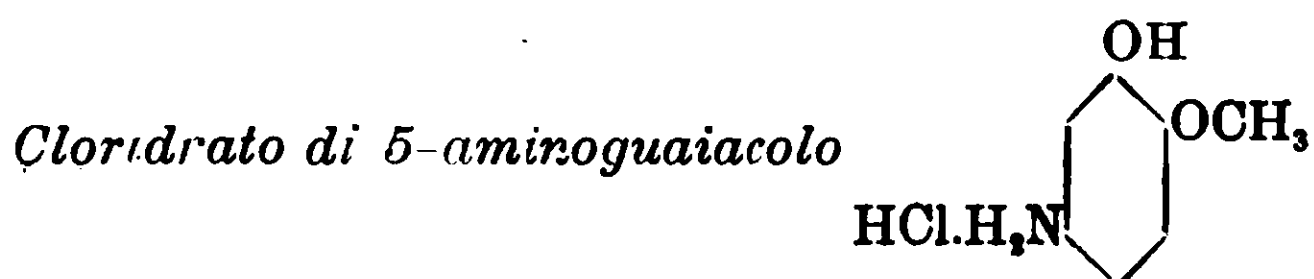
$OCOCH_3$, OCH_3, NO_2

Per la preparazione del 5-nitroacetilguaiacolo si seguì il metodo di Cousin (9). E cioè: gr. 10 di acetilguaiacolo si sciolgono in 10 cm-

(1) Berichte d. deut. chem. Ges. 1894, 27, R. 957. Patente 7, 6771.
(2) Ann. d. Chem. 1881, 207, 242.
(3) Chem. Centralblatt 1898 II 950 Journ. Chem. Soc. London 1896, 69, Trans. 1330.
(4) Chem. Centralblatt 1897 II 971 e Monat f. Chem. 1897 18 467.
(5) Ann. d. Chem 1889, 255, 184.
(6) Berichte d. deut. Chem. Ges. 1898 30 2447.
(7) Berichte d. deut. Chem. Ges. 1891 24 3654.
(8) Gazz. chim. ital, l, c:
(9) Journ. de Pharm. et de Chimie 1899, 9, 276.

di acido acetico glaciale e si aggiunge a poco a pooo una miscela di cm.[3] 10 di acido nitrico fumante a cm.[3] 10 di acido acetico. Ha luogo una viva reazione con sviluppo di vapori nitrosi. Dopo raffreddamento l'acqua precipita una sostanza solida che si lava e si purifica per cristallizzazione dall'alcool a 90°. Si ottiene così l'acetilnitroguaiacolo sotto forma di fini aghi bianchi insolubili nelnell'acqua, solubili nell'acqua bollente, poco solubili nell'alcool freddo. Fondono a 100-101.

Durante il corso delle numerose preparazioni di nitroacetilguaiacolo che abbiamo fatte, abbiamo osservato che se si agevola la reazione riscaldando a bagno maria fin da principio, invece di lasciare la temperatura elevarsi da sè, l'acetilguaiacolo si nitra molto meglio. L'operazione dà buon rendimento usando acido nitrico $d=1,48$. Da gr. cento di acetilguaiacolo si ottengono circa settantacinque grammi di nitroacetilguaiacolo.

Cloridrato di 5-aminoguaiacolo $C_6H_3(OH)(OCH_3)(NH_2.HCl)$

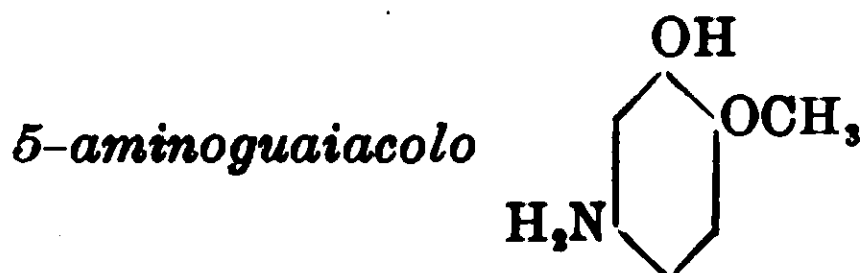
OH
OCH₃
HCl.H₂N

grammi 10 di nitroacetilguaiacolo preparato col metodo di Cousin si sciolgono in alcool caldo e si riducono aggiungendo a pooo a poco e agitando spesso, dello stagno in polvere e dell'acido cloridrico $d=1,19$. Bisogna avere l'avvertenza di non lasciare elevare la temperatura a più di una sessantina di gradi e di tenere il tutto al riparo della luce. Durante la riduzione, il nitroacetilguaiacolo si saponifica convertendosi in nitroguaiacolo con svolgimento di acido acetico e acetato di etile. Si riconosce che la riduzione è terminata, quando porzione del liquido limpido aggiunta ad eccesso di acqua non la intorbida.

Dopo filtrazione, si diluisce con acqua, si distagna con acido solfidrico e si evapora lentamente la soluzione acida a bagno maria e all'oscuro facendo passare costantemente una viva corrente di acido solfidrico attraverso al liquido evaporante. In fine si concentra a pressione ridotta al buio. Col riposo, nel vuoto su calce sodata, si ottengono dei cristalli allungati di cloridrato di 5-aminoguaiacolo. Si purificano cristallizzandoli dall'acido cloridrico di-

luito. Cristalli bianchi leggermente verdastri gr. 0,2100 di sostanza diedero cm³. 14,5 di N a t°=18° e H=760 mm.

Calcolato per $C_7H_{10}O_2NCl$ N % 7,98; Trovato: N % 8,15.

5-aminoguaiacolo

OH
OCH_3
H_2N

Alla soluzione concentrata del cloridrato si aggiunge una soluzione diluitissima di idrato di potassio in eccesso e si mantiene il tutto ben freddo.

Eventualmente si filtra, e nel filtrato sempre mantenuto freddo e al riparo della luce si fa passare una corrente di ani iride carbonica. Si ottiene un abbondante precipitato nero. Si filtra, si fa bollire il precipitato nero rimasto nel filtro con acqua e nero animale, si filtra di nuovo e si lascia cristallizzare l'aminoguaiacolo nel vuoto su cloruro di calcio, al buio. I cristalli grigiastri così ottenuti si ricristallizzano nuovamente dall'acqua previa ripetuta ebollizione con nero animale, sempre osservando tutte le condizioni sopra dette.

L'aminoguaiacolo così ottenuto si presenta sotto forma di cristalli grigiastri fondenti a 125-127 che però non sono allo stato di assoluta purezza. Difficilmente si riesce a ottenere il prodotto purissimo per la facile alterabilità; la soluzione acquosa si copre con grande rapidità di una pellicola nerastra a riflessi cangianti e si ànno dei prodotti resinosi.

gr. 0,1420 di sost. diedero cm.³ di N 12,5 a t° = 18 e H = 756.

Calcolato per $C_7H_9O_2N$: N % 10,07; trovato: N % 9,85.

E' solubile oltre che nell'acqua, nell'alcool.

Sia in soluzione acquosa che alcoolica, dà con cloruro ferrico colorazione rosso bruna.

1-5-dibenzoil-5-aminoguaiacolo

$O.COC_6H_5$
OCH_9
C_6H_5COHN

A soluzione acquosa della base, si aggiunge soluzione fredda di idrato sodico e cloruro di benzoile in eccesso.

Si sbatte fortemente e a lungo impedendo il riscaldamento.

Si ottiene così un precipitato bruno, insolubile in acqua, in idrato sodico e in acido cloridrico, un pò solubile in etere, molto in benzolo e in alcool.

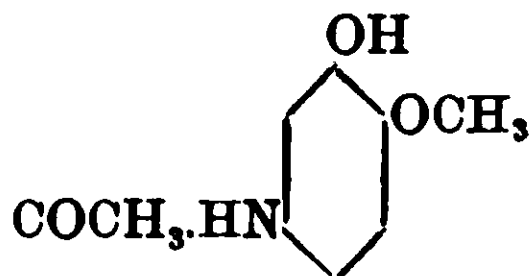
In soluzione alcoolica, non dà colorazione con cloruro ferrico. Ricristallizzato ripetutamente dal benzolo. dopo averlo bollito a lungo con nero animale si presenta sotto forma di cristalli bianchi fondenti a 162-164.

gr. 0,2200 di sostanza diedero cm.^{3} 8,0 di N a t=20 e H=758.

Calcolato per $C_{21}H_{17}O_4N$ N % 4,03; trovato: N % 4.24.

Se si adopera troppo idrato di sodio o non si raffredda sufficientemente, si ottengono con facilità, invece del dibenzoilderivato, dei prodotti resinosi neri e molto acido benzoico.

5-acetil-5-aminoguaiacolo

OH
OCH_3
$COCH_3.HN$

A soluzione acquosa di cloridrato di 5-aminoguaiacolo si aggiunge acetato di sodio e anidride acetica in piccolo eccesso.

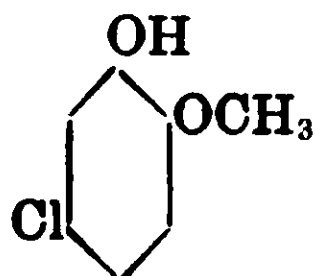
Si sbatte fortemente a lungo, poi si satura con cloruro di sodio e si estrae con etere. Si evapora l'etere e si tratta il residuo con carbonato di sodio solido per saturare l'acido acetico libero. Si estrae di nuovo con etere che poi si evapora. Restano, come residuo, delle goccioline consistenti rosee. Si disciolgono in piccola quantità di acqua, si fanno bollire con nero animale, si filtra e si lascia cristallizzare nel vuoto su cloruro di calcio.

Si ottengono dei minuti cristallini bianchissimi che fondono a 116-119. Sono solubili in acqua, in alcool, in benzolo e negli alcali; con cloruro ferrico dànno la reazione fenolica.

gr. 0,2180 di sost. diedero cm^3 15,0 di N a t° = 20 e H = 758.

Calcolato per $C_9H_{11}NO_3$; N % 7,73; trovato: N % 7,95.

5-cloroguaiacolo

OH
OCH_3
Cl

gr. 10 di 5-nitroacetilguaiacolo si riducono nel modo che abbiamo prima descritto; si distagna con acido solfidrico e si concentra a B. M.

Ottenuta la soluzione concentrata del cloridrato di 5-amino-guaiacolo, si sottopone alla diazotazione senza isolare nè il sale nè la base.

A tale scopo si aggiunge alla soluzione acquosa del cloridrato gr. 2,5 di nitrito sodico sciolto in acqua, mantenendo la temperatura a-2°. Lo sgocciolamento del nitrito sulla soluzione, produce una grande quantità di schiuma densa, che impedisce che le due soluzioni si mescolino bene.

Si ovvia a questo inconveniente introducendo la soluzione del nitrito direttamente nell'interno della massa liquida, per mezzo di un imbuto a rubinetto a gambo molto lungo.

Ottenuta la soluzione del sale di diazonio, si versa a goccia a goccia agitando (metodo Sandmeyer [1] su una soluzione bollente di sale rameoso preparata, secondo Feitel [2], con 250 gr. di solfato di rame cristallizzato, 120 gr. di cloruro di sodio, 500 gr. di acqua, 1000 cm^3 di acido cloridrico d = 1.19, 130 gr. di rame in fili e portata (dopo avvenuta la decolorazione per l'ebollizione) a 2036 cm^3.

Quando il liquido di Feitel addizionato del sale di diazonio incomincia a bollire, si distilla in corrente di vapor d'acqua. Passa un liquido dall'aspetto oleoso bruno e pesante che non si mescola che poco con l'acqua.

Si estrae con etere, si svapora l'etere si saponifica con idrato di potassio quel pò di cloroacetilguaiacolo non saponificato nella soluzione dell'amionoguaiacolo, si acidifica con acido cloridrico e si ridistilla in corrente di vapor di acqua.

Il liquido oleoso che passa, si ottiene così non più bruno ma leggermente paglierino. quasi incoloro. Si estrae di nuovo con etere, si scaccia l'etere e si scioglie il liquido pesante che rimane, con soluzione acquosa diluita di idrato di potassio.

Ottenuta la soluzione si fa passare una corrente di anidride carbonica, che provoca la precipitazione del cloroguaiacolo allo stato di precipitato bianco cristallino.

Si filtra e si lava con acqua ghiacciata, si ridiscioglie in potassa caustica diluita e si fa ripassare una corrente di anidride carbonica.

(1) Berichte d. deut. chem. Ges. (1884) *17* 1633.
(2) Zeitschrift. f. phys. Chemie *4* 68.

Si ottengono così cristallini candidi che a 160° sono completamente fusi ma che già assai prima presentano un leggero rammollimento.

Se si vuole il prodotto purissimo, se ne prepara il benzoilderivato come sarà più sotto descritto e ohe si ottiene facilmente puro, lo si scioglie nell'alcool e si bolle con soluzione acquosa di idrato di potassio per due ore.

Si distilla l'alcool, si discioglie il residuo cristallino bianco in poca acqua e si fa passare corrente di anidride carbonica.

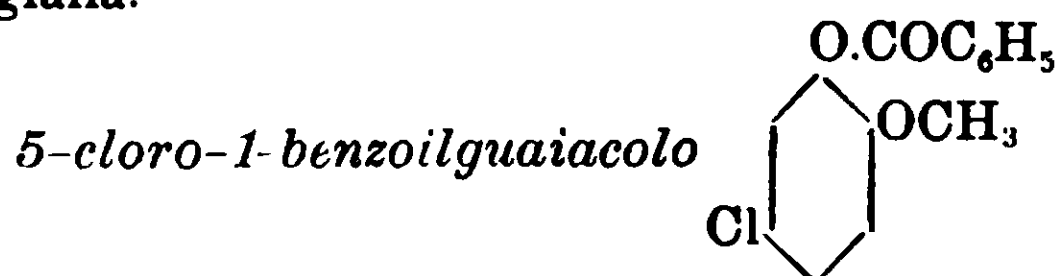
Precipitano cristalli bianchi che lavati con acqua fredda e seccati fondono nettamente fra 161 e 163,5. Il punto di ebollizione è 237-239 (corr.) [pressione ridotta a 0° e 760 mm.]

gr. 0,2180 di sost. diedero di Ag ridotto da AgCl (ottenuto secondo Carius) gr. 0,1479

gr. 0,1355 di sost. fornirono gr. 0,2594 di CO_2 e gr. 0,0580 di H_2O

Cloro %:	Calcolato per $C_7H_7O_2Cl$	22,39;	trovato 22,29
Carbonio %:	»	52,99;	» 52,85
Idrogeno %:	»	4,41;	» 4,67

Il 5 cloroguaiacolo è solubile nell'acqua, nell'alcool, nel benzolo, nella ligroina; allo stato di purezza non si scioglie nell'etere. Le soluzioni acquose col tempo si fanno di color rosa. Cristallizza difficilmente dal benzolo, dalla ligroina e dall'alcool, più con facilità invece dall'acqua. In soluzione acquosa, dà con cloruro ferrico colorazione gialla.

5-cloro-1-benzoilguaiacolo (formula: anello benzenico con $O.COC_6H_5$, OCH_3, Cl)

Si prepara 5-cloro 1-benzoilguaiacolo col metodo di benzoilazione di Schotten e Baumann [1]. Per avere un alto rendimento, abbiamo seguito le modalità suggerite da Panormow [2] e da Pechmann [3], ed abbiamo infatti ottenuto un rendimento quasi teorico.

(1) Berichte d. deut. Ges. 17,2445 (1884) e 19,3218 (1886).
(2) Berichte d. deut. Ges. 24 R. 971 (1896).
(3) Berichte d. deut. Ges. 25,1045 (1892).

Gr. 100 di idrato di potassio si sciolgono in 500 cm^3 di acqua; dopo raffreddamento si aggiungono gr. 10 di oloroguaiacolo e poi gr. 60 cloraro di benzoile. Si agita fortemente per circa mezz'ora impedendo che la temperatura si elevi a più di 25°. Col riposo si separa una massa semifluida bianchissima. Si estrae con etere. si evapora l'etere, si porta eventualmente in essicatore per togliere la poca acqua che può essere presente, si aiuta la solidificazione della massa, agitando con bacchetta di vetro e raffreddando. Si scioglie la sostanza bianca ottenuta in alcool, si aggiunge acqua fino a limpidezza persistente a freddo e si lasoia cristallizzare. Aghi bianchissimi, lunghi, splendenti che fondono a 56-58.

Pochissimo solubile in ligroina, solubilissimo nell'alcool.

Gr. 0,3071 di sost. diedero gr. 0,1662 di AgCl ottenuto secondo il metodo di Carius.

Caloolato per $C_{14}H_{11}O_3Cl$: Cl °/₀ 13,47; trovato: Cl °/₀ 13,48.

5-cloro-1-ácetilguaiacolo

O.COCH₃, OCH₃, Cl

Gr. 5 di 5-cloroguaiacolo si fanno bollire con 5 gr. di anidride acetica e un po' di acetato di sodio fuso per la durata di quattro ore.

Si getta la massa nell'acqua fredda, si agita e poi si lascia in riposo. Se il liquido denso e scuro ohe si deposita al fondo del recipiente non solidifica spontaneamente, si raffredda con miscela frigorifera.

Quando è avvenuta la solidificazione, si spappola la massa con acqua distillata fredda e si ottengono così foglioline biancogrigiastre che fondono a circa 37° e che cristallizzate ripetutamente dalla ligroina (70-110°) satura all'ebollizione, diventano perfettamente bianche e fondono a 42-44.

Gr. 0,2005 di sost. diedero gr. 0,1066 di Ag (ridotto da AgCl ottenuto secondo Carius).

Calcolato per $C_9H_9O_3Cl$: Cl °/₀ 17,70; trovato: Cl °/₀ 17,45.

Il 5-cloroacetilguaiacolo è solubile nell'acqua bollente dalla quale si separa con facilità allo stato di goccioline dall'aspetto oleoso, è solubile nell'alcool, nella ligroina, nell'etere, nel benzolo

Ha odore che ricorda quello dell'acetilguaiacolo. La preparazione dà rendimento quasi teorico.

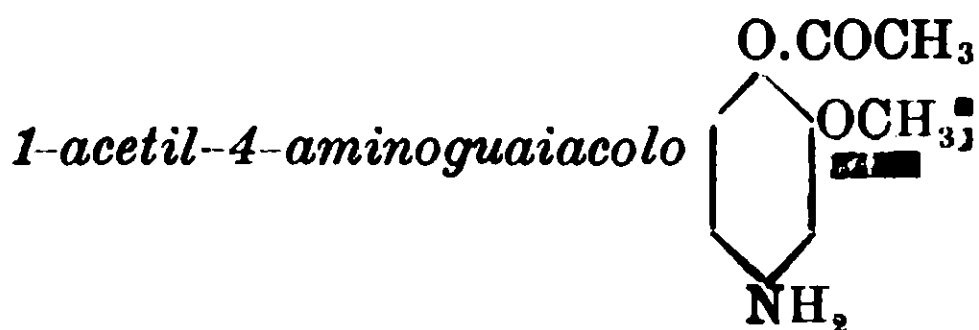
5-cloro-1-etilguaiacolo $O.C_2H_5$, OCH_3, Cl

Gr. 10 di 5-cloroguaiacolo sciolti nell'alcool, si addizionano di gr. 4 di idrato di potassio e di gr. 10 di ioduro di etile. Si bolle a b. m. e refrigerante a ricadere per 6 ore e mezza. Si decanta, si scaccia l'alcool, e si lascia raffreddare. Si ottiene così una massa cristallina bianca che si sbatte con soluzione acquosa diluita di idrato di potassio per allontanare il cloroguaiacolo che non ha preso parte alla reazione. Si estrae con etere, si evapora l'etere che lascia per residuo dei cristalli bianchi che fondono a circa 45-50 e che cristallizzati da alcool acquoso, fondono a 49-51.

Gr. 0,2030 di sost. diedero di Ag metallico gr. 0,1164 (ridotto da AgCl ottenuto secondo Carius).

Calcolato per $C_9H_{11}O_2Cl$: Cl °/₀ 18,93; trovato: Cl °/₀ 18,81.

L'etil-5-cloroguaiacolo è quasi insolubile in acqua, è solubile in alcool, etere, benzolo, ligroina. Il rendimento è di 85 °/₀ del teorico.

1-acetil-4-aminoguaiacolo $O.COCH_3$, OCH_3, NH_2

Per ottenere questo composto si preparò prima il benzolazoguaiacolo copulando il cloruro di diazoniobenzolo col guaiacolo nel modo descritto da Mameli e Pinna (1), secondo il metodo di Jacobson, Jaenicke e Meyer (2). Si sciolsero gr. 93 di anilina (1 mol.) in 272 cm³ di HCl d=1.19 (3 mol.) e si diazotarono a 0° con gr. 103 di nitrito sodico (1 ½ mol.).

La soluzione così ottenuta si versò lentamente e agitando in

(1) Arch. di farm. sper. e scienze affini, voi. VI, fasc. IV, 1907.
(2) Berichte deut. chem. Ges. 1896, **29**, 2685.

una soluzione di 124 gr. di guaiacolo (1 mol.) sciolti in 160 gr. di idrato di sodio, mantenendo intorno a 0°. L'eccesso di alcali impedendo la precipitazione dell'ossiazoderivato, si precipitò, dopo ever lasciato il tutto alcune ore in riposo, con HCl diluito. Si ottennero così dei fiocchi rossi e una massa scura di aspetto resinoso, che si purificarono nel seguente modo: Sia quelli che questo si sciolsero in alcool a 96 bollente e si lasciò a sè per circa due giorni. Prima si depositarono cristallini scuri costituiti per la maggior parte da guaiacoldisazobenzolo fondente a 150°. Finita la cristallizzazione di di questo e separato per filtrazione, si aggiunse acqua al filtrato e si scaldò a b. m. fino a soluzione completa. Si ottenne il benzolazuguaiacolo sotto forma di bei cristallini rossi fondenti a 71°.

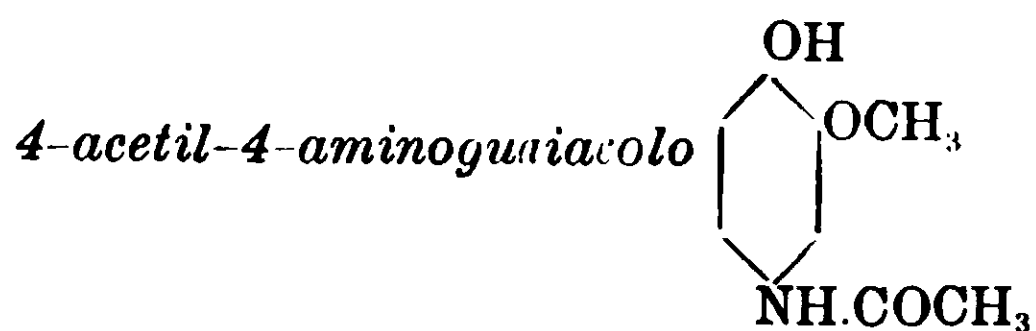
Di questo si fece il derivato acetilico nel modo descritto da Colombano Leonardi (¹), e infine si ridusse l'acetilbenzolazoguaiacolo ottenuto col metodo della fenilidrazina di Oddo e Puxeddu (²).

Gr. 9 di acetilbenzolazoguaiacolo si mescolano con gr. 6,5 di fenilidrazina e si riscalda cautamente su cartone d'amianto rimescolando la massa.

La reazione incomincia a circa 90° e continua vivamente, ma senza proiezioni violente, se si tiene la temperatura a 115-120 e portando solo alla fine a 130. Si ottiene una massa rosso bruna scura che per raffreddamento solidifica. Si lava con etere finchè esso passa incolora, si scioglie il residuo in benzolo bollente che lascia depositare cristalli splendenti paglierini fondenti a 118 122 di 1-acetil 4-aminoguaiacolo.

Il prodotto ha tutte le proprietà di quello ottenuto da Fichter e Schwalb (³) per ebollizione del diacetil p-aminoguaiolo con carbonato di sodio in soluzione acquosa, e da Colombano e Leonardi (⁴) per riduzione con fenilidrazina dell' o-toluolazo-acetilguaiacolo. Il rendimento è di circa 96 °/₀ del teorico, in prodotto greggio.

(¹) Gazz. chim. it. it. 37 (2) 461 (1907).
(²) Luogo citato.
(³) Berichte d. deut. chem. Ges.. *39*, 3339.
(⁴) L. c.

4-acetil-4-aminoguaiacolo (formula: anello benzenico con OH, OCH_3, $NH.COCH_3$)

Per preparare il p-acetaminoguaiacolo, si scioglie del p-aminoguaiacolo in piccolo eccesso di acido acetico diluito, poi si aggiuge leggero eccesso di anidride acetica e si sbatte fortemente per lungo tempo.

Si estrae con etere dopo aver saturato con cloruro di sodio.

Si scaccia l'etere, si neutralizza con carbonato di sodio, si estrae di nuovo con etere. Evaporato questo a bagno maria, resta un residuo sciropposo rosso bruno che si bolle con acqua e con nero animale.

Dopo raffreddamento, si esaurisce ancora una volta con etere per poi bollire ancora il residuo lasciato da questo, con acqua e nero animale come prima.

Si porta in essicatore su cloruro di calcio e si ottiene una massa solida paglierina scura che ha odore che ricorda quello del guaiacolo.

Si scioglie in benzolo bollente e da esso si cristallizza parecchie volte.

Si ottengono minuti cristalli bianchi che fondono a 111-113.

Gr. 0,4358 di sost. diedero cm^3 30,0 di N a $t^o = 21$ e $H = 756$.

Calcolato per $C_9H_{11}NO_3$: N $^o/_o$ 7,73; trovato: N $^o/_o$ 7,79.

Il p. acetaminoguaiacolo è solubile in acqua, alcool, benzolo e negli alcali. Dà con cloruro ferrico reazione fenolica.

Diazotazione dell'1-acetil 4-aminoguaiacolo.

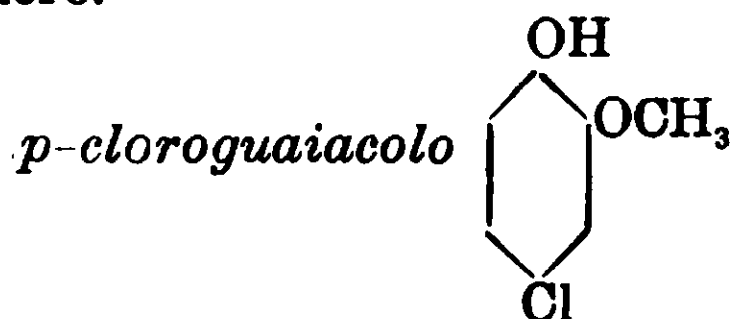
L'1-acetil 4 aminoguaiacolo si sottopone alla diazotazione nelle condizioni ordinarie. Però la diazotazione non si compie con quella facilità che si riscontra quasi sempre nelle amine aromatiche. Si forma infatti una schiuma compatta e un po' di sostanza dall'aspetto di pece che racchiude parte della base impedendo un buon rendimento in sale di diazonio. Il procedimento che abbiamo seguito e che ovvia in gran parte a questo inconveniente è il seguente:

Gr. 19.7 di 1-acetil 4-aminoguaiacolo finamente polverizzato. si gettano in cm^3 20 di acqua più cm^3 9 di acido cloridrico d = 1,19, agitando fortemente.

Si lascia in riposo circa un'ora rimescolando spesso il tutto, poi si filtra e si spreme la parte che resta sul filtro aggiungendo il liquido che ne esce al primo filtrato.

Preparata così la soluzione del cloridrato, si procede alla diazotazione con gr. 5.6 di nitrito di potassio sciolti in 10 cm^3 di acqua, diazotando lentamente e a temperatura assai bassa e agitando sempre molto il liquido onde la mescolanza avvenga bene.

La soluzione del diazoniosale è rosso cupo trasparente tendente un po' al nero.

p-cloroguaiacolo (OH, OCH_3, Cl)

Per preparare il p-cloroguaiacolo si versa la soluzione del sale di diazonio ottenuta nel modo ora descritto, su una soluzione bollente di sale rameoso preparato secondo Feitel [1] seguendo il metodo Sendmyer [1]. Quando la mescolanza delle due soluzioni incomincia a bollire, si distilla in corrente di vapor d'acqua. Passa così un liquido oleoso bruno, identico nell'aspetto a quello che si ottiene in analoghe condizioni per la preparazione del 5 cloroguaiacolo descritto.

Su questo liquido si ripetono tutte le operazioni già descritte per preparare il 5-cloroguaiacolo e cioè si ridistilla in corrente di vapor d'acqua, si scioglie in idrato di potassio e si precipita con corrente di anidride carbonica, si prepara in benzoilderivato che poi si saponifica. Si ottiene così una sostanza cristallina bianca, soffice, che allo stato di purezza fonde a 158-161, e che bolle a 241-243° (corr.) a 760 mm.

Gr. 0,1150 di sost. diedero gr. 0,0777 di Ag metallico (ridotto da AgCl ottenuto secondo Carius)

Calcolato per $C_7H_7O_2Cl$: Cl % 22,39; Trovato: Cl % 22,22.

Il benzoilderivato del p-cloroguaiacolo preparato col metodo di Baumann e colle modalità suggerite da Panormow e Pechman [1],

(1) Luoghi citati.

quando venga cristallizzato dall'alcool a 95 °/₀ si presenta in scaglie inco'ori con riflessi madreperlacei, solubile in benzina di petrolio, e fondenti a 79-80°.

Gr. 0,1500 di benzoil p-cloroguaiacolo diedero gr. 0,0611 di Ag met. (ridotto da AgCl ottenuto secondo Carius).

Calcolato per $C_{14}H_{11}O_3Cl$: Cl °/₀ 13,47; trovato: 13.38.

Peratoner e Ortoleva trovarono per il benzoilderivato del cloroguaiacolo da essi preparato il p.f. = 76-77, che mentre è quasi uguale a quello da noi ottenuto per il benzoilderivato del 4 cloroguaiacolo, differisce notevolmente dal p.f. = 56-58 del benzoilderivato del 5 cloroguaiacolo che abbiamo descritto.

E poichè, per le ragioni già indicate, essi dimostrarono che il cloro nel loro derivato non poteva trovarsi che nella posizione 4 o nella posizione 5, il confronto dei punti in fusione ora accennati definisce la questione.

Ringraaiamo sentitamente il prof. E. Mameli che ci ha suggerito lo studio dei cloroguaiacoli.

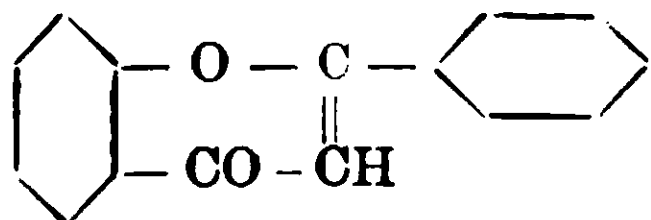
Istituto di Chimica farm. e toss. della R. Università di Pavia, 30 settembre 1910.

Sulle β-fenil-cumarine

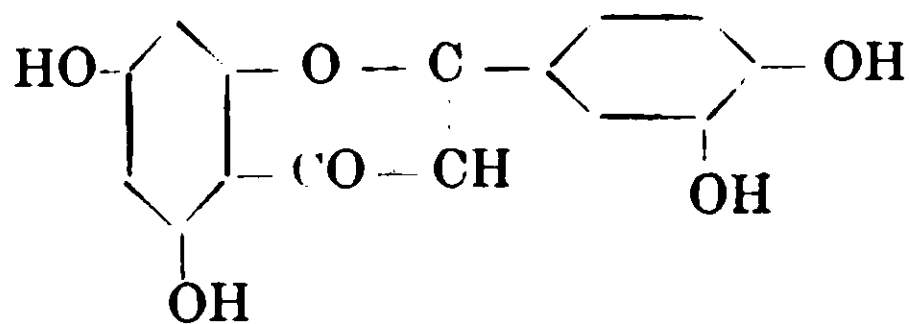
Nota I di G. BARGELLINI e G. LEONARDI

(*Giunta il 7 novembre 1910*).

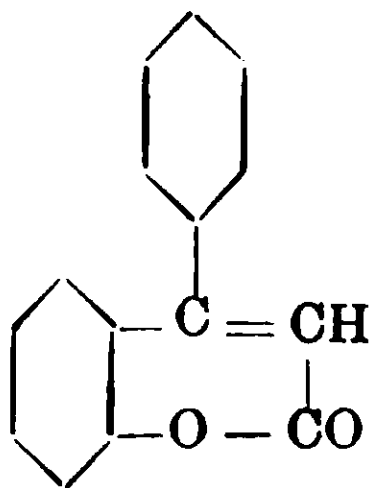
Molti composti organici naturali e specialmente certe sostanze coloranti estratte dalle piante, per azione degli alcali a caldo, si scindono dando origine ad un fenolo (più spesso resorcina o floroglucina) e contemporaneamente ad un acido ossibenzoico (più spesso acido p-ossibenzoico o acido protocatechico). Per alcune di queste sostanze è stato dimostrato che sono derivate del flavone (β-fenil bonzo-γ-pirone)

$$C_6H_4\begin{cases} -O-C-C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; \| \\ -CO-CH \end{cases}$$

p. es. la *luteolina,* estratta dal guado, la quale per fusione con po-

tassa dà origine ad acido protocatechico e floroglucina, è un tetra-ossi-flavone della formula

HO–C₆H₂(OH)–O – C – C₆H₃(OH)–OH
‖
–CO – CH

Questo tipo di costituzione, però, non può essere ammesso per tutte le sostanze che subiscono una scissione analoga, per esempio per la *prunetina*, per la *datiscetina*, per la *fucugetina* e per altre sostanze estratte dalle piante.

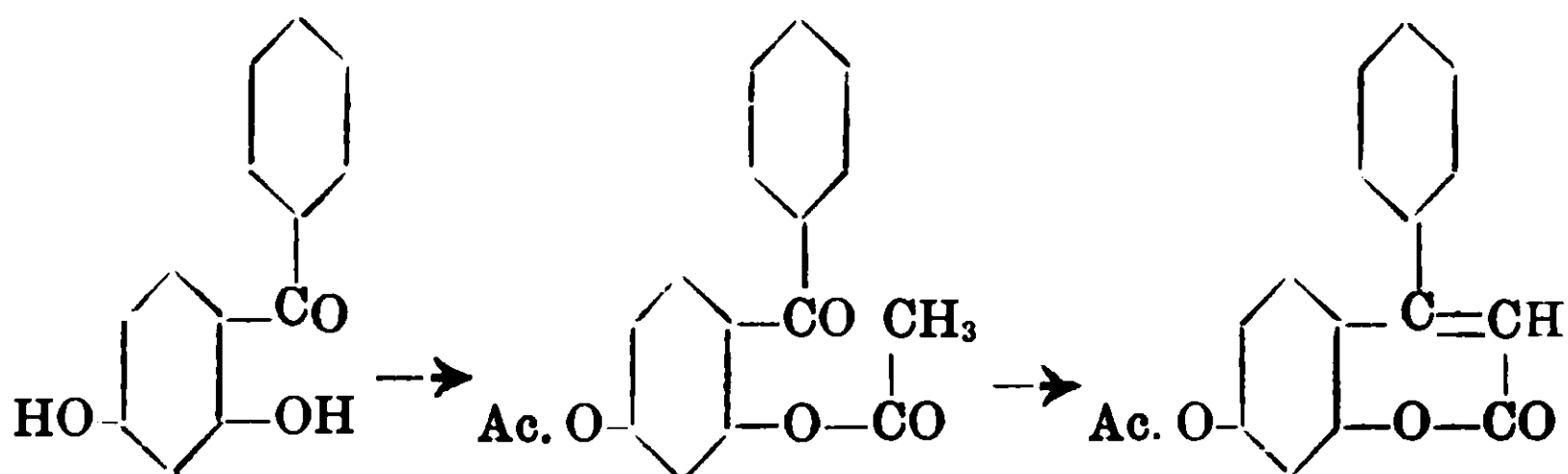
Mettendo questo fatto in rapporto con la grande diffusione delle cumarine nel regno vegetale (è noto che oltre alla cumarina, sono state estratte da diverse piante l'umbelliferone, la esculetina, la dafnetina, la limettina, la frassetina etc. etc. che sono tutte derivati ossidrilici o metossilici della cumarina) nacque nella nostra mente l'idea che ad *alcuni* di questi prodotti naturali isomeri dei flavoni, e di costituzione ancora sconosciuta, potesse attribuirsi una struttura cumarinica e precisamente di derivati ossidrilici della β-fenil - cumarina (β - fenil - benzo - α - pirone)

C₆H₅
|
C₆H₄–C = CH
|
–O – CO

Attribuendo loro tale formula, sarebbe facile spiegare come per scissione alcalina possa da essi formarsi un fenolo e contemporaneamente un acido ossi-benzoico ed è inoltre evidente la loro isomeria coi flavoni

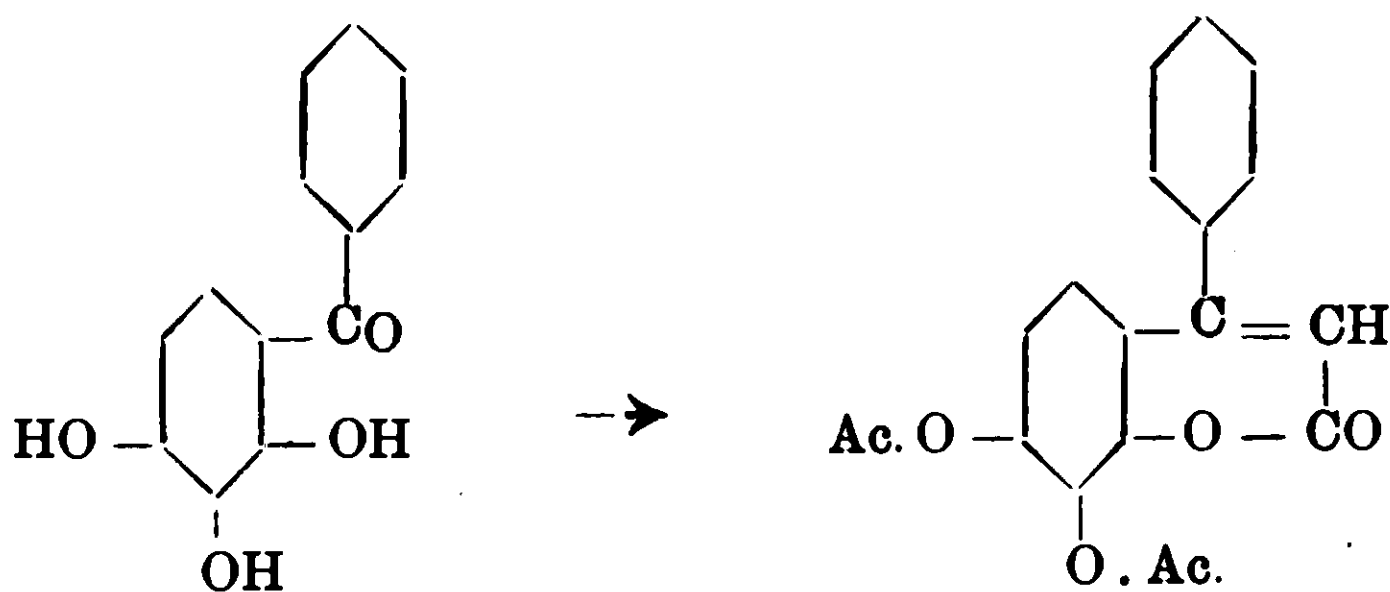
In attesa che ricerche analitiche eseguite su tali sostanze naturali dimostrino l'esattezza della nostra previsione, noi abbiamo intrapresa la preparazione sintetica di alcune ossi - β - fenil-cumarine di questo tipo, per imparare intanto a conoscere le proprietà generali di questo gruppo di sostanze, destinate forse ad

assumere in futuro una maggiore importanza come prodotti naturali.

In questa Nota descriveremo alcune β - fenil - cumarine da noi ottenute applicando un vecchio metodo di preparazione delle sostanze a struttura cumarinica. E' noto che le o - ossi - aldeidi e gli o - ossi - chetoni per riscaldamento con anidride acetica e acetato sodico si trasformano in cumarine. Dalla benzoresorcina, p. es., con questa reazione, si ottiene l'acetil - derivato del β - fenil - umbelliferone ([1]).

HO— —CO —OH → Ac.O— —CO CH_3 —O—CO → Ac.O— —C=CH —O—CO

Molti altri o-ossichetoni, sottoposti ad analoga reazione, dànno origine a composti cumarinici e fra questi sono specialmente da rammentarsi i prodotti che Ciamician e Silber ([2]) ottennero dalla cotoina, dalla maclurina e dalla floretina.

Riscaldando il 2 - 3 - 4 - triossi - benzofenone con acetato sodico e anidride acetica, noi abbiamo ottenuto il biacetil-derivato della β - fenil - dafnetina:

HO — —CO —OH OH → Ac.O — —C = CH —O — CO O . Ac.

identico a quello che v. Kostanecki e Weber ([3]) avevano preparato

([1]) *Komarowski* e v. *Kostanecki,* B., 27, 1999.
([2]) *Ciamician* e *Silber,* B., 27, 409, 1628.
([3]) *V. Kostanecki* e *Weber,* B., 26, 2907.

acetilando il prodotto di condensazione del pirogallolo coll'etere benzoilacetico

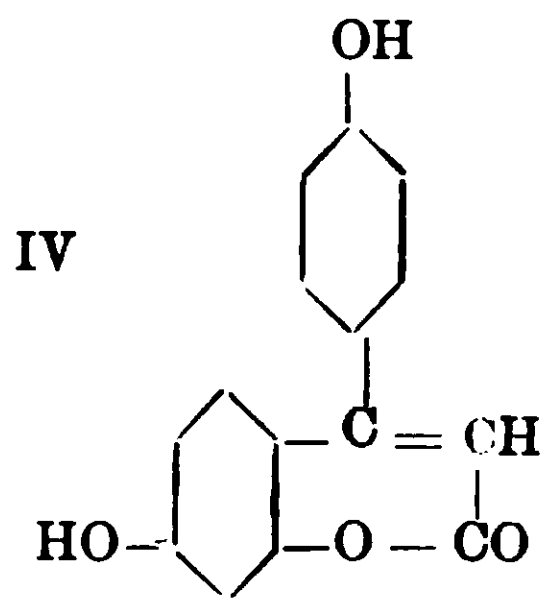
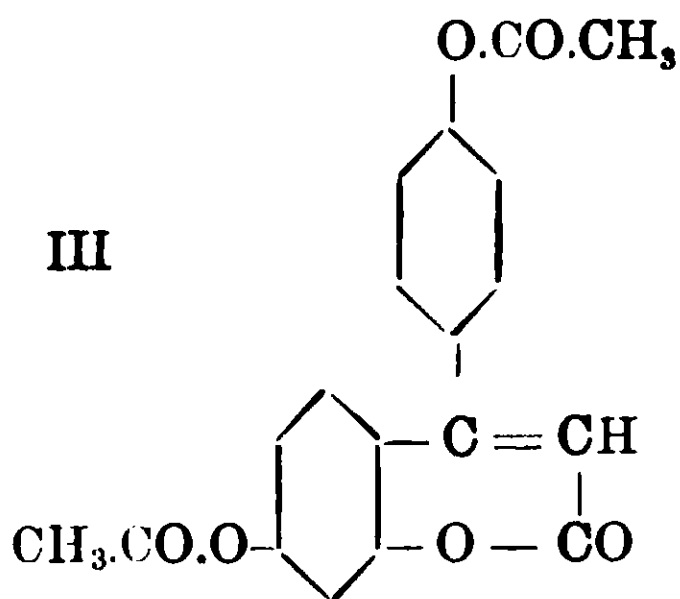
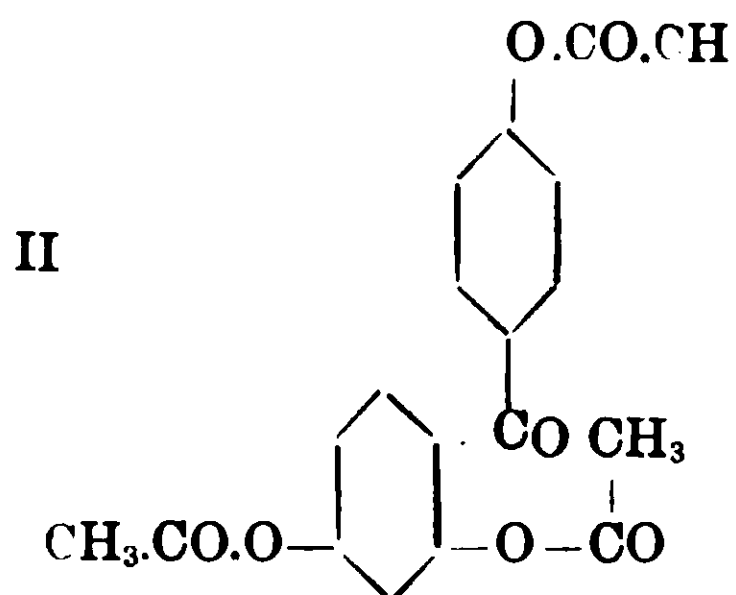
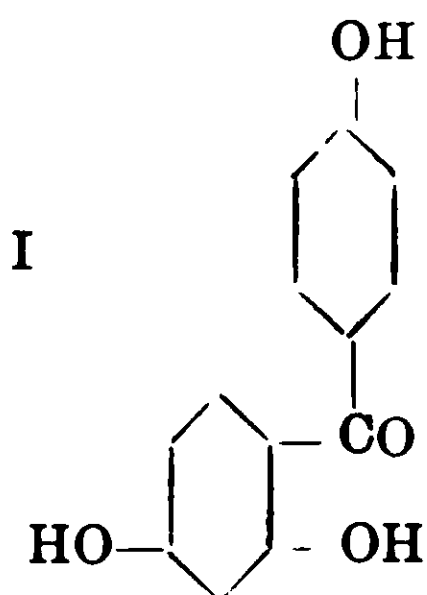
Riscaldando con anidride acetica e acetato sodico il 2 - 4 - 4' triossi-benzofenone (formula I) ottenemmo analogamente il corrispondente biacetil-derivato della 4 - 4' - diossi - β - fenil - cumarina (formula III) che deve essersi formato per eliminazione di acqua dal triacetil-derivato del 2-4-4'-triossi-benzofenone (formula II) che si ritrova sempre fra i prodotti della reazione.

Saponificando il biacetil - derivato (formula III) si ottiene la 4 - 4' - diossi - β - fenil - cumarina (formula IV)

I: OH | C_6H_4 | HO—C_6H_3(—CO)(—OH)

II: O.CO.CH | C_6H_4 | CH_3.CO.O—C_6H_3(—CO CH_3)(—O—CO)

III: O.CO.CH_3 | C_6H_4 | CH_3.CO.O—C_6H_3(—C = CH)(—O — CO)

IV: OH | C_6H_4 | HO—C_6H_3(—C = CH)(—O — CO)

Dal 2 - 4 diossi - 4' - metossi - benzofenone (formula V) passando per il suo biacetil-derivato (formula VI) potemmo, con una reazione analoga, ottenere l'acetil derivato della 4-ossi-4'-metossi-β fenil-cumarina (formula VII) e da questo per saponificazione. la corrispondente 4-ossi-4'-metossi-β-fenil-cumarina (formula VIII)

V

OCH_3

—CO

HO— —OH

VI

OCH_3

—CO CH_3

$CH_3.CO.O$— —O—CO

VII

OCH_3

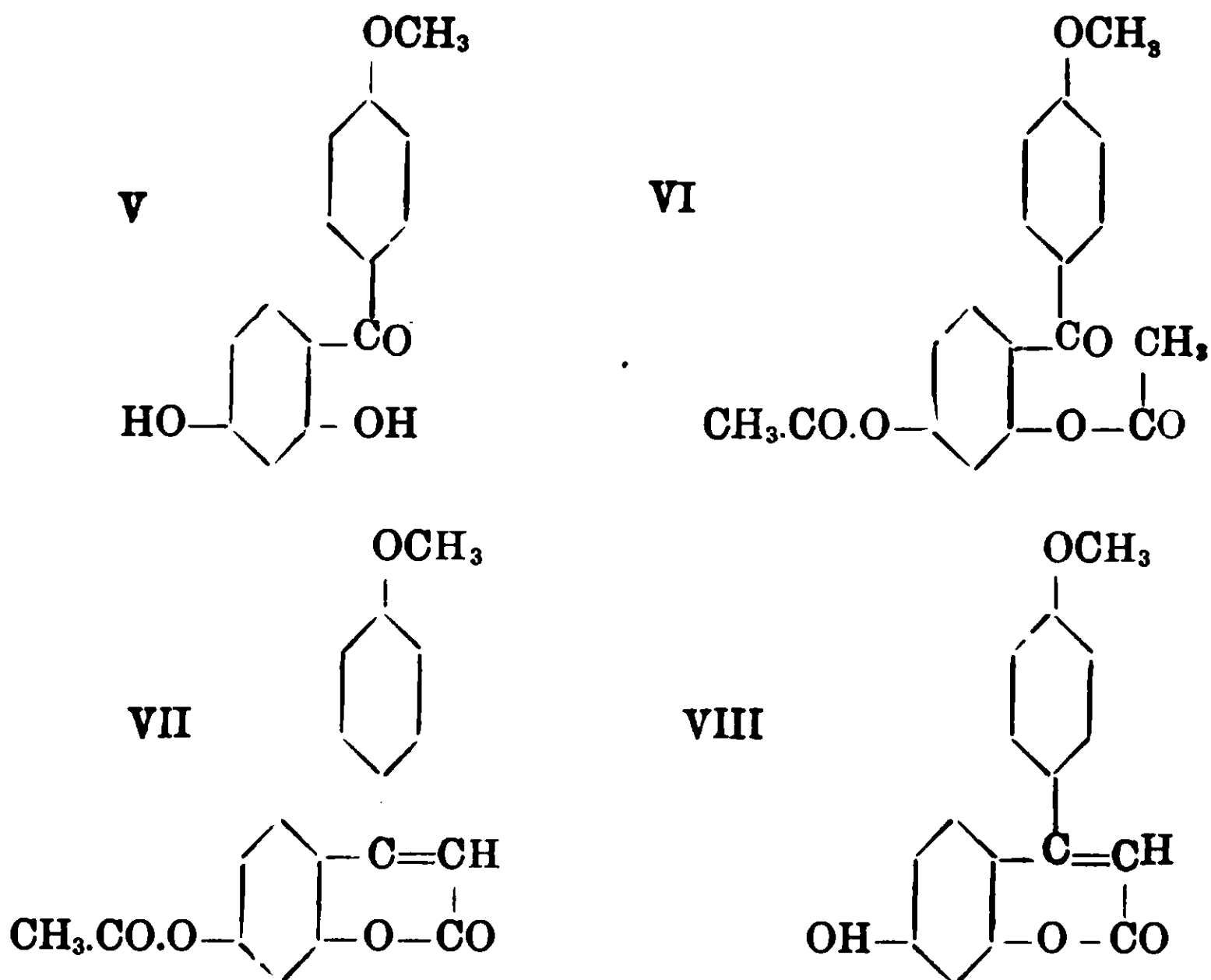
—C=CH

$CH_3.CO.O$— —O—CO

VIII

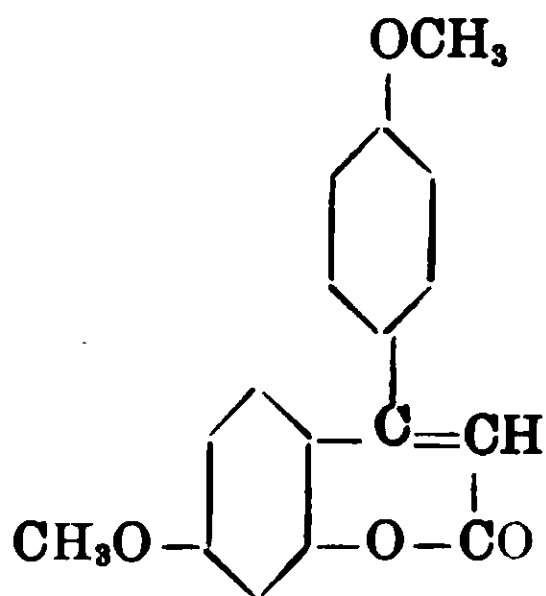
OCH_3

—C=CH

OH— —O—CO

Eterificando infine con CH_3I e KOH tanto la 4-4'-diossi-β-fenil-cumarina, quanto la 4-ossi-4'-metossi-β-fenil-oumarina, ottenemmo la stessa 4-4'-dimetossi-β-fenil-cumarina:

OCH_3

—C=CH

CH_3O— —O—CO

Con questo metodo si ottengono dunque i derivati ossidrilioi della β-fenil-cumarina, partendosi dagli ossi beazofenoni derivati dal pirogallolo o dalla resorcina. Sarebbe stato interessante eseguire la medesima reazione partendosi dagli ossi-benzofenoni derivati dalla floroglucina, ma poichè la preparazione sintetica di tali composti presenta non liovi difficoltà, abbiamo creduto migliore limitarci, in questa prima serie di ricerche, a studiare i derivati della resorcina, tanto più che nostro unico scopo è stato per ora il ricercare se il metodo di preparazioae che abbiamo messo in

pratica, si presta bene per la sintesi dei derivati ossidrilici della β-fenil-cumarina.

La preparazione di β-fenil-cumarine derivate dalla floroglucina potrà raggiungersi con un altro metodo, che sarà descritto in una Nota seguente.

E' interessanto notare che tanto la 4 - 4' - diossi - β-fenil - cumarina quanto la 4 - ossi - 4' - metossi - β - fenil-cumarina, riscaldate per 4-5 ore con Na OH al 50 % si scindono, dando origine a resorcina e ad acido p - ossibenzoico, scissione analoga a quella che subiscono i flavoni e molte altre sostanze naturali.

PARTE SPERIMENTALE

2-3-4-triossi-benzofenone. — Questa sostanza fu preparata col metodo indicato da Graebe e Eichengriin (¹) riscaldando per 3 ore a 145° una mescolanza di 1 p. di acido benzoico. 1 p. di pirogallolo e 3 p. di $ZnCl_2$ fuso.

Il triossi-benzofenone o giallo di alizzarina che si ottiene, cristallizzato dall'acqua bollente, si presenta in aghetti gialli fusibili a 140°-141°.

In un palloncino munito di refrigerante a ricadere si riscalda con una piccola fiamma 1 p. di triossi-benzofenone con 5 p. di acetato sodico fuso e 10 p. di anidride acetica.

Dopo circa 20 ore di riscaldamento si getta nell'acqua il liquido rosso scuro che si è formato: si deposita una sostanza resinosa rossa bruna che viene disciolta nel benzolo e fatta bollire con carbone animale. Per svaporamento del benzolo si deposita cristallina. Dopo molte cristallizzazioni nel benzolo e nel tetracloruro di carbonio, riuscimmo ad averla in aghetti fusibili a 133-134° come la *diacetil-β-fenil-dafnetina* descritta da v. Kostanecki e Weber (²).

Questo biacetil-derivato fu saponificato sciogliendolo in poco acido solforico concentrato freddo (³). Aggiungendo acqua alla so-

(¹) Graebe e Eichengrün, A., 269, 297.
D. R. P. 49149 (B., 23, R., 43).

(²) v. Kostanecki e Weber - loc. cit.

(³) Questo acetil-derivato e tutti gli altri derivati acetilici degli ossi-benzofenoni e delle ossi - β - fenil-cumarine che descriviamo in questa Nota, non furono mai saponificati cogli alcali, per evitare la possibile scissione della molecola. La saponificazione fu invece eseguita sempre col sistema che seguirono anche Komarowski e v. Kostanecki (loc. cit.) sciogliendo cioè la sostanza in poco H_2SO_4 conc. freddo e precipitando poi la soluzione con acqua.

luzione solforica gialla si precipita la β-*fenil-dafnetina*, la quale, fatta cristallizzare nell'alcool diluito, si ottiene in aghetti gialli fusibili a 190°-192°, come la β-fenil-dafnetina che v. Kostanecki e Weber avevano ottenuta per condensazione del pirogallolo coll'etere benzoilacetico in presenza di acido solforico.

La sua soluzione acquosa dà con cloruro ferrico una colorazione verde che per aggiunta di NaOH diventa rossa.

2-4-diossi-4'-metossi-benzofenone. — Preparammo questa sostanza secondo le indicazioni di Komarowski e v. Kostanecki [1] riscaldando a 160° per 20-25 minuti una mescolanza di 2 p. di resorcina con 3 p. di acido anisico e 3 p. di $ZnCl_2$ fuso.

Il prodotto puro, cristallizzato dall'acqua bollente, si presenta in aghetti gialli fusibili a 165°.

— 1 p. di 2-4 diossi-4'-metossi-benzofenone si riscalda con 5 p. di acetato sodico fuso e 10 p. di anidride acetica in un palloncino munito di refrigerante a ricadere, posto in un bagno di sabbia. Il liquido si fa sempre più scuro fino a divenire rosso marrone, Dopo circa 20 ore di riscaldamento si getta in acqua: si deposita un olio nero che si solidifica dopo averlo fatto digerire un po' di tempo con acqua a b. m.

Dopo averlo sciolto nell'alcool e fatto bollire con carbone animale si filtra. Per raffreddamento si deposita un sostanza fusibile a più alta temperatura (che è il prodotto a struttura cumarinica) mentre nell'alcool resta disciolta una sostanza che dopo alcune cristallizzazioni nell'alcool diluito si presenta in aghetti fusibili a 128°-130°.

Questa sostanza, di cui abbiamo creduto inutile fare l'analisi, è probabilmente il *biacetil-derivato del 2-4-diossi-4'-metossi-benzofenone* perchè sciogliendola in H_2SO_4 conc freddo e precipitando la soluzione con acqua, si ha il 2-4-diossi-4'-metossi-benzofenone stesso.

— Il prodotto principale della reazione fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'alcool bollente in cui a freddo è poco solubile.

[1] Komarowski e v. Kostanecki, loc. cit.

Potemmo così averlo in aghetti lanosi bianchi fusibili a 185°-186° La sostanza seccata a 100° fino a peso costante, dette all'analisi risultati concordanti colla formula di una *acetil 4-ossi-4'-metossi-β-fenil-cumarina*.

Gr. 0,2481 di sostanza dettero gr. 0,6370 di CO_2 e gr. 0,0985. di H_2O. Donde per cento.

Trovato : C 70,07 ; H 4,41.
per $C_{18}H_{14}O_5$ Calcolato : C 69,75 ; H 4,50.

— Questo acetilderivato (gr.1, 7) fu disciolto a freddo in acido solforico concentrato (6 c. c.). Versando nell'acqua la soluzione rossa si precipita una sostanza fioccosa giallastra che si purifica facendola cristallizzare dall'alcool diluito, da cui si deposita in aghetti bianchi leggermente giallognoli fusibili a 261°-263°.

La sostanza seccata a 100° fino a peso costante dette all'analisi risultati concordanti colla formula di una *4-ossi-4'-metossi-β-fenil-cumarina.*

Gr. 0,2202 di sostanza dettero gr. 0,5793 di CO_2 e gr. 0,0882 di H_2O. Donde per cento.

Trovato : C 71,78 ; H 4,45.
per $C_{16}H_{12}O_4$ Calcolato : C 71,65 ; H 4,48.

Riscaldandola nella stufa a 100° il suo colore giallo si accentua; per raffreddamento però ritorna di colore debolmente giallo come era prima.

La sostanza si scioglie negli alcali dando una soluzione gialla con magnifica fluorescenza verde. Anche in soluzione alcoolica è fluorescente : la fluorescenza però scompare per aggiunta di acidi.

Nell'acido solforico concentrato si discioglie con colorazione verdastra.

— Gr. 1,9 di questa 4-ossi-4'-metossi-β-fenil-cumarina vennero disciolti in una soluzione di gr. 0,5 di KOH in circa 20 c. c. di alcool metilico, e, dopo aver aggiunto un eccesso di ioduro di metile (gr. 2-3) si riscaldò per 2-3 ore b. m. a ricadere. Si depositò per raffreddamento una sostanza cristallina che fu purificata facendola cristallizzare più volte nell'alcool metilico bollente, dal quale si depositò in cristalli bianchi fusibili a 156°.

Questa sostanza, seccata a 100° fino a peso costante dette all'analisi risultati concordanti con la formula di una *4-4'-dimetossi-β-fenil-cumarina*

Gr. 0,2196 di sostanza dettero gr. 0,5816 di CO_2 e gr. 0,1030 di H_2O. Donde per cento.

Trovato .: C 72,23 : H 5,21.

per $C_{17}H_{14}O_4$ Calcolato : C 72,33 ; H 4,96.

2-4-4'-triossi-benzofenone. — Questa sostanza fu preparata col metodo indicato da Komarowski e v. Kostanecki [1] riscaldando a 160°-165° per 20-25 minuti una mescolanza di 2 p. di resorcina con 3 p. di acido p-ossi-benzoico e 3 p. di Zn Cl_2 fuso.

Il triossi benzofenone puro, cristallizzato dall'acqua bollente, si presenta in aghetti giallognoli fusibili a 200°-201°.

— 1 p. di triossi-benzofenone mescolato con 5 p. di acetato sodico fuso e p. 10 di anidride acetica, si riscalda con una piccola fiamma in un palloncino munito di refrigerante a ricadere. Il liquido che dapprima è giallo. va diventando sempre più scuro fino ad assumere una colorazione rosso marrone. Dopo circa 20 ore di riscaldamento (se si fa bollire per un tempo maggiore si forma una quantità troppo grande di impurezze resinose) si getta nell'acqua: si deposita un olio rosso pesante che fatto digerire con acqua a b. m. si solidifica, dopo che il liquido si è raffreddato.

Questo prodotto della reazione si discioglie nell'alcool caldo e si fa bollire con carbone animale. Per raffreddamento si deposita una sostanza fusibile a più alta temperatura (che è il prodotto a struttura cumarinica) mentre nell'alcool freddo rimane disciolta una sostanza che è probabilmente il *triacetil-derivato del triossibenzofenone* da cui ci siamo partiti. Quest'ultima sostanza. che si forma in maggiore quantità quando nella reazione il riscaldamento è avvenuto per minor tempo, si può ottenere pura facendola cristallizzare dall'acqua bollente. da cui si deposita in aghetti bianchi fusibili a 96°-98°. Sciogliendola in H_2SO_4 conc. freddo e precipitando la soluzione con acqua si ha il triossi-benzofenone da cui ci eravamo partiti.

— Il prodotto principale della reazione, poco solubile nell'alcool freddo, fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'alcool bollente.

[1] Komarowski e v. Kostanecki, loc. cit.

Potemmo così ottenerlo puro in aghetti bianchi fusibili a 189°-190° che, all'analisi, dettero risultati concordanti colla formula di una *diacetil-4-4'-diossi-β-fenil-cumarina.*

Gr. 0,2112 di sostanza seccata a 100° fino a peso costante, dettero gr. 0,5242 di CO_2 e gr. 0,0772 di H_2O. Donde per cento:

Trovato : C 67,69; H 4,06.

per $C_{19}H_{14}O_6$ Calcolato: C 67,46; H 4,14.

Questo diacetil-derivato (gr. 2) fu saponificato sciogliendolo nell'acido solforico concentrato (7 cc.) a freddo. Versando nell'acqua la soluzione giallo-rossastra, si precipitò una sostanza fioccosa bianca giallognola che fu purificata con cristallizzazioni nell'alcool caldo oppure nell'acqua bollente. Si ebbe così in aghi leggermente giallognoli fusibili a 238°-240°.

La sostanza seccata a 100° fino a peso costante dette all'analisi risultati concordanti colla formola di una *4-4'diossi-β-fenil-cumarina.*

Gr. 0,2496 di sostanza dettero gr. 0,6455 di CO_2 e gr. 0,0922 di H_2O. Donde per cento.

Trovato : C 70,53; H 4,10.

per $C_{15}H_{10}O_6$ Calcolato: C 70,86; H 3,90.

— In una soluzione di KOH nell'alcool metilico fu disciolta la diossi-β-fenil-cumarina e, dopo aver aggiunto un eccesso di ioduro di metile, la soluzione fu fatta bollire per 2-3 ore a ricadere.

La sostanza che si depositò per raffreddamento fu purificata facendola cristallizzare più volte nell'alcool metilico bollente. Si ebbe così un prodotto cristallino fusibile a 156° identico in tutti i suoi caratteri alla *4-4' dimetossi β-fenil-cumarina* precedentemente descritta e preparata dalla 4-ossi-4'-metossi-β-fenil-cumarina. Avendo constatato che il punto di fusione della mescolanza di questi due composti si mantiene a 156°, credemmo inutile fare una nuova analisi.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Sulle β-fenil-cumarine.

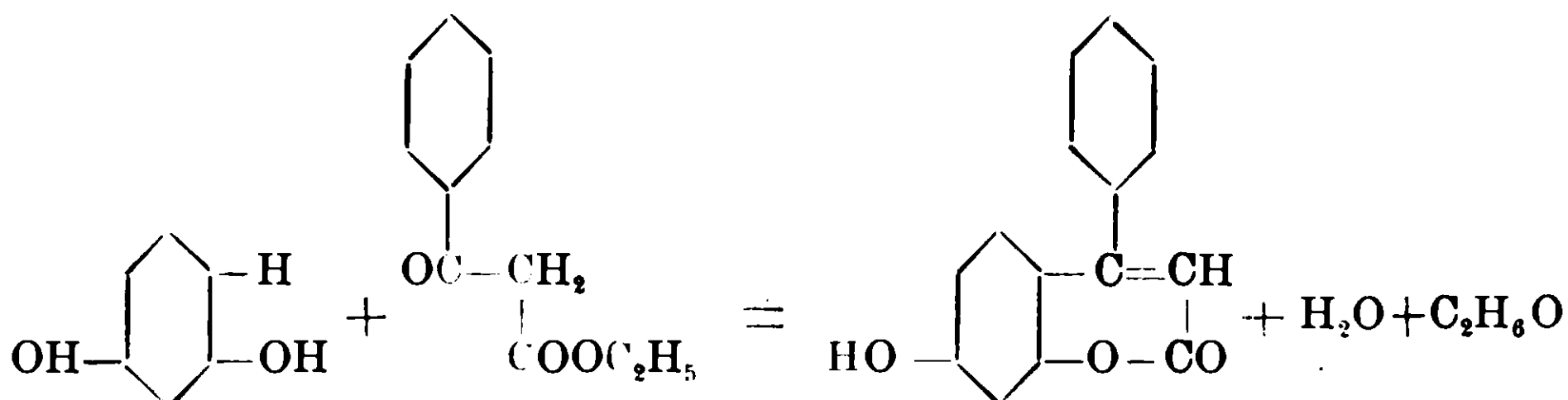
Nota II di G. BARGELLINI e G. FORLÌ-FORTI.

(Giunta il 7 novembre 1910).

Colle esperienze descritte nella Nota precedente è stato iniziato uno studio dei derivati ossidrilici della β-fenil-cumarina, tendente alla conoscenza dei caratteri generali di questa classe di composti e alla probabile sintesi di qualche sostanza naturale di tipo cumarinico.

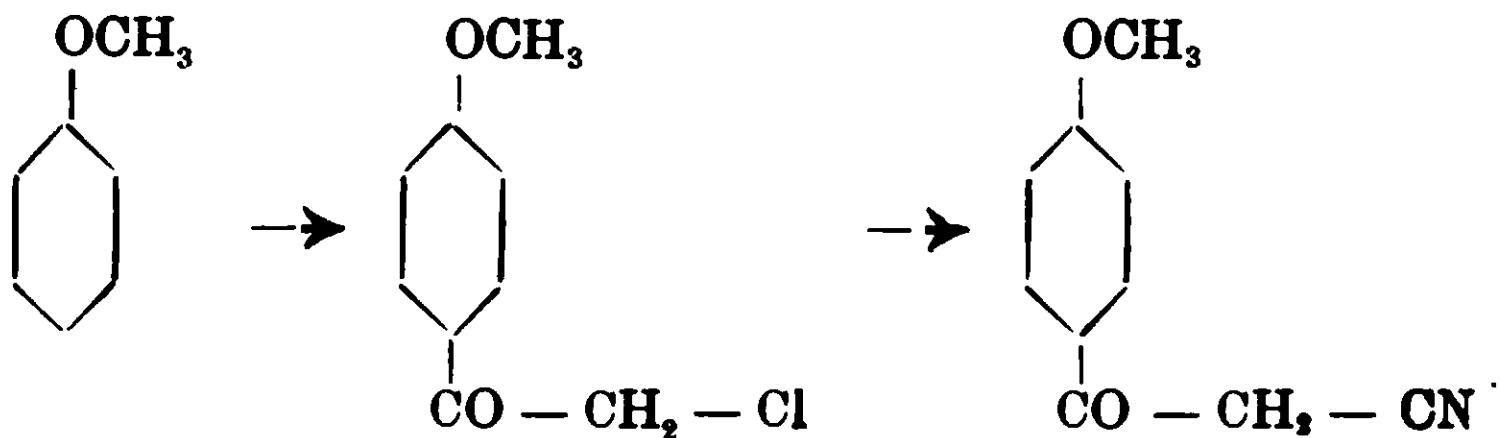
Le β-feuil-cumarine descritte nella Nota precedente sono state ottenute trattando con anidride acetica e acetato sodico alcuni derivati ossidrilici del benzofenone che contengono un ossidrile fenico libero in posizione orto al carbonile chetonico.

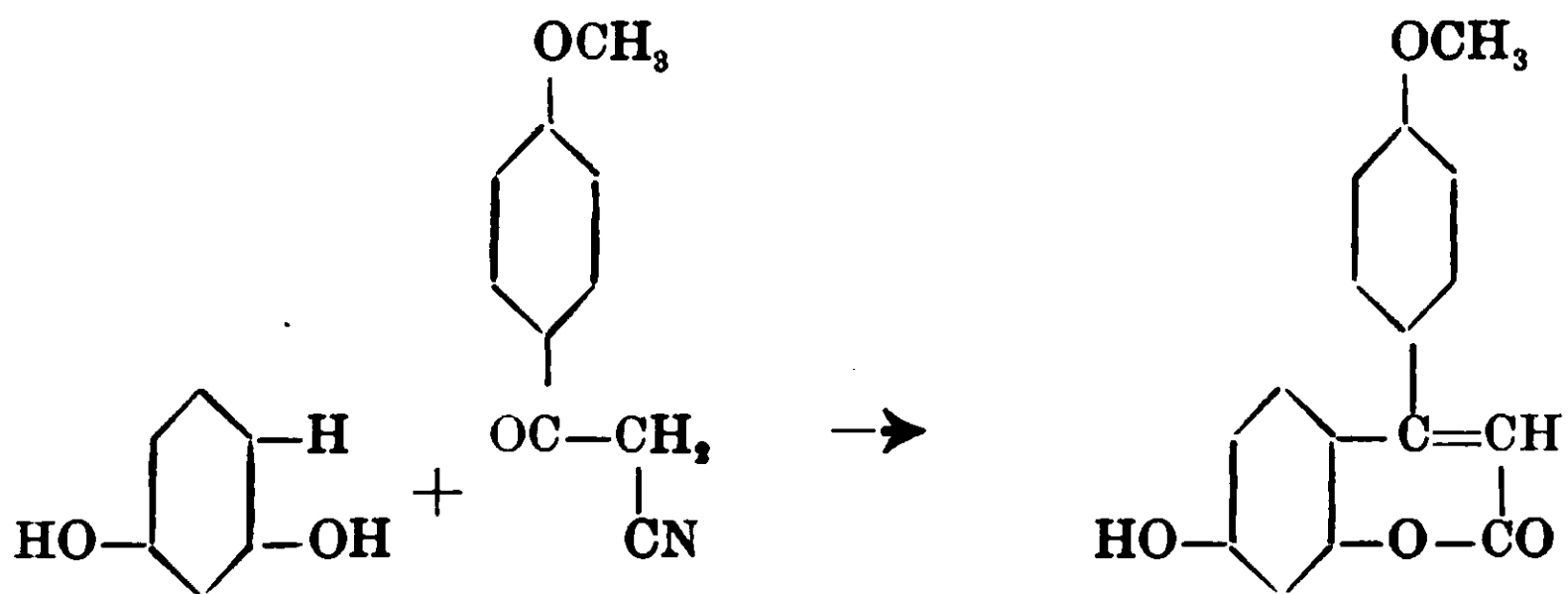
Nella Nota presente descriveremo le ricerche fatte per rendere di applicazione generale per la sintesi dei derivati ossidrilici della β-fenil-cumarina, un altro metodo di preparazione. Questo metodo presenta una certa analogia con quello che v. Pechmann (1) e v. Kostanecki e Weber (2) usarono per preparare alcune β-metil-, o β-fenil-cumarine, condensando cioè la resorcina o la floroglucina coll'etere acetacetico o coll'etere benzoilacetico in presenza di H_2SO_4 o di $ZnCl_2$. Per es. da resorcina ed etere benzoilacetico fu preparato il β-fenil-umbelliferone:

$$OH-C_6H_3(-H)(-OH) + C_6H_5-OC-CH_2-COOC_2H_5 = HO-C_6H_3<\begin{matrix}-C(C_6H_5)=CH \\ -O-CO\end{matrix} + H_2O + C_2H_6O$$

Essendo nostro scopo la sintesi di β-fenil-cumarine contenenti ossidrili fenici anche nel gruppo benzenico β, condensammo la resorcina e la floroglucina col cianaceto-anisolo, cioè col nitrile dell'acido anisoil-acetico. Questo nitrile fu preparato trattando con

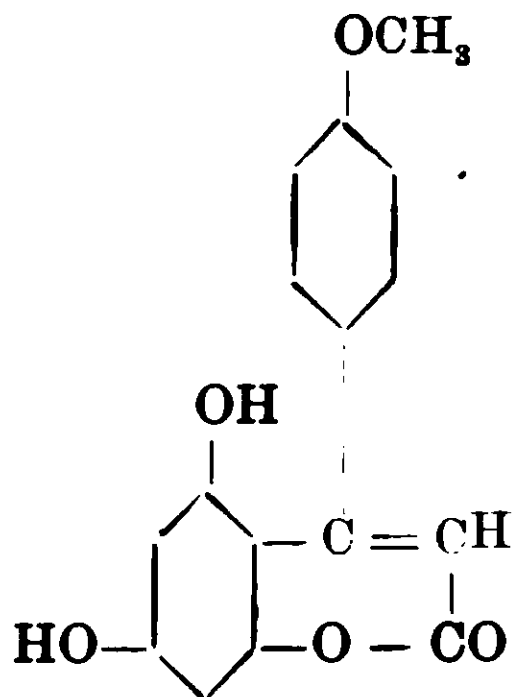
(1) v. Pechmann, B., 16, 2126.
(2) v. Kostanecki e Weber, B., 26, 2907.

KCN il cloraceto-anisolo, ottenuto da anisolo e cloruro di cloracetile in presenza di cloruro di alluminio.

$$C_6H_5OCH_3 \rightarrow CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CO-CH_2-Cl \rightarrow CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CO-CH_2-CN$$

Per condensazione del cianaceto-anisolo colla resoroina, sia usando oome condensante il $ZnCl_2$, sia usando l'acido solforico, ottenemmo la medesima 4 - ossi - 4' - metossi - β - fenil - cumarina, secondo lo schema :

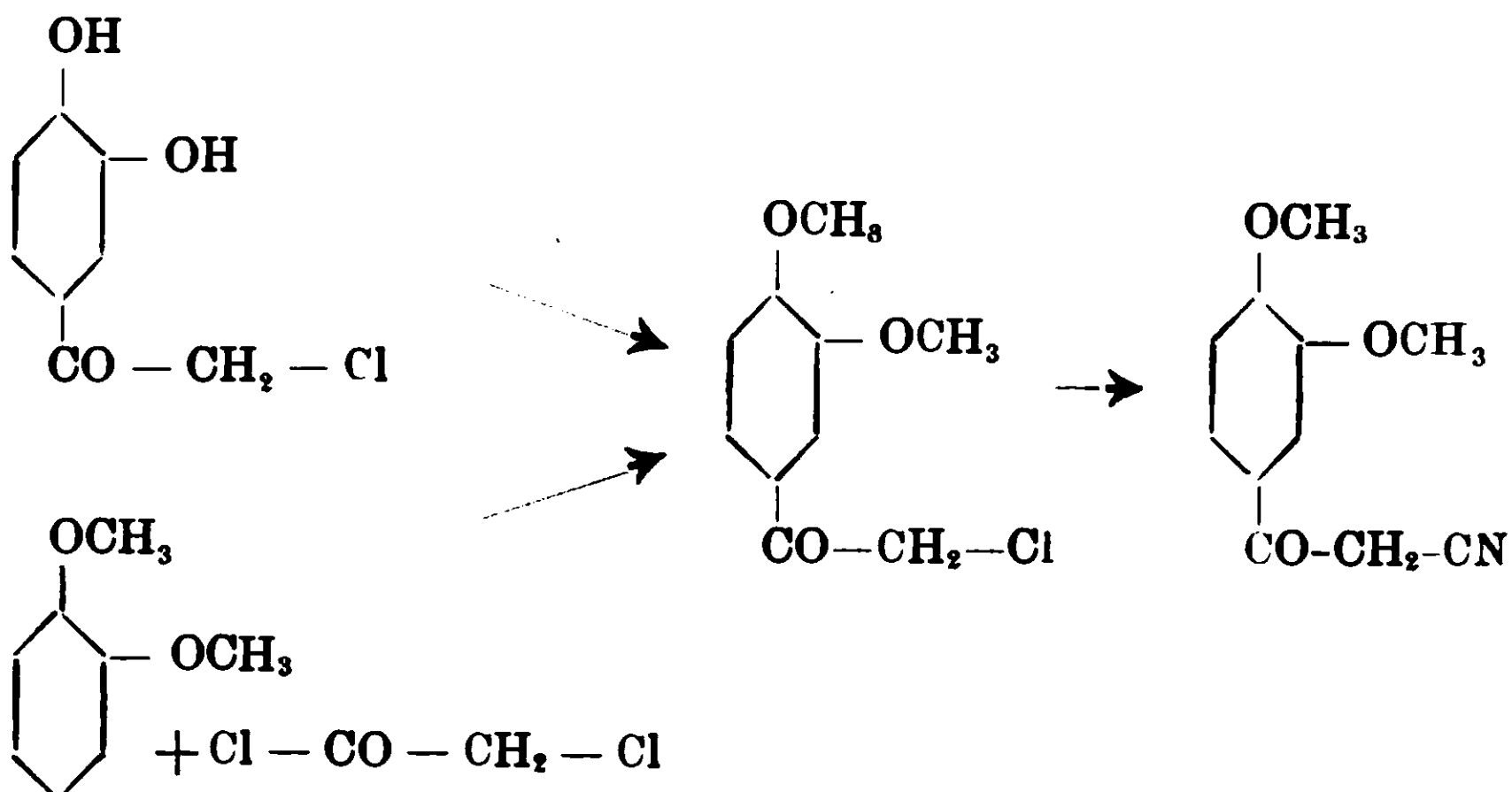
$$HO\text{-}C_6H_3(H)(OH) + CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}OC-CH_2-CN \rightarrow HO\text{-}C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4OCH_3)=CH}{O-CO}$$

identica a quella descritta nella nota precedente, preparata dal 2-4-diossi-4'-metossi-benzofenone.

Per condensazione del cianaceto-anisolo colla floroglucina ottenemmo un prodotto che è probabilmente la 4-6-diossi-4'-metossi-β-fenil-cumarina

$$(HO)(OH)C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4OCH_3)=CH}{O-CO}$$

ma non ci è stato possibile averla per ora in stato di purezza tale da poterla analizzare.

Allo scopo di ottenere poi composti anche più ossigenati dei precedenti, condensammo con la resorcina e con la floroglucina il cianaceto-veratrolo (nitrile dell'acido veratroil-acetico) che si può avere dal cloraceto-veratrolo. Ma la preparazione di questo composto, sia eseguita metilando la cloraceto-pirocatechina di Dziergowski, sia eseguita per azione del cloruro di cloracetile sul veratrolo in presenza di cloruro di alluminio

OH, OH; $CO - CH_2 - Cl$ → OCH_3, OCH_3; $CO-CH_2-Cl$ → OCH_3, OCH_3; $CO-CH_2-CN$

OCH_3, OCH_3 $+ Cl - CO - CH_2 - Cl$ ↗

ci dette sempre rendite così piccole che per ora ci è stato impossibile avere a disposizione quantità di cianaceto-veratrolo tali da poter preparare in discreta quantità i prodotti di condensazione cumarinici a cui esso dà origine.

Così, sebbene noi non abbiamo preparato per ora un grande numero di derivati ossidrilici della β-fenil-cumarina, crediamo di aver raggiunto il primo scopo che ci eravamo proposto, di vedere cioè se il metodo di preparazione sopra esposto si presta bene per la sintesi di derivati ossidrilici o metossilici della β-fenil-cumarina. In seguito prepareremo, con questo o con altri metodi, altri composti analoghi derivati della β-fenil-cumarina per vedere se sono o no identici con qualche sostanza naturale.

PARTE SPERIMENTALE

Cloraceto-anisolo. — Preparammo questo composto nella maniera indicata da Kunchell e Johannsen [1] facendo agire il cloruro

[1] Kunchell e Johannsen, B., 30, 1715.

di cloracetile sull'anisolo in soluzione nel CS_2 in presenza di cloruro di alluminio sublimato. Il prodotto, dopo cristallizzazione nell'acqua bollente, si presenta in aghetti bianchi fusibili a 102°. Questa sostanza ha una forte azione irritante sulle mucose e sulla pelle.

Cianaceto-anisolo. — Questa sostanza fu preparata con metodo analogo a quello che Gabriel e Eschenbach [1] misero in pratica per trasformare l'ω-bromo-acetofenone in cian-acetofenone.

Sciogliemmo gr. 10 di cloraceto-anisolo in 200 c.c. di alcool e a questa soluzione aggiungemmo gr. 60 di KCN sciolti in 200 c.c. di acqua. La soluzione, che prese un'intensa colorazione rossa, fu riscaldata a b. m. per circa mezz'ora. Dopo averla lasciata poi a temperatura ordinaria per circa un'ora, fu fatta bollire con carbone animale e filtrata, aggiungendo infine acqua al liquido filtrato. Acidificando con HCl si depositò il cianaceto-anisolo giallo bruno di aspetto cristallino. Questo fu purificato facendolo cristallizzare molte volte nell'acqua bollente: potemmo averlo infine in ciuffi di aghi bianchi lunghi anche qualche centimetro, fusibili a 128°-130°. Rendita in prodotto puro, gr. 2.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Gr. 0,1593 di sostanza dettero gr. 0,3997 di CO_2 e gr. 0,0720 di H_2O.

Gr. 0,3166 di sostanza dettero c.c. 23,3 di N misurati a 19° e 748 mm. Donde per cento

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_9O_2N$
C	68,43	68.6
H	5.02	5,1
N	8,28	8,0

Questo cianaceto-anisolo si scioglie facilmente nell'alcool e nell'acido acetico. Nell'acido solforico concentrato si scioglie senza dare alcuna colorazione.

Condensazione del cianaceto-anisolo con resorcina. — Tentammo prima di tutto di fare la reazione usando come condensante il cloruro di zinco fuso in soluzione acetica. essendo questo, secondo v. Kostanecki e Weber [2] il mezzo più adatto per con-

[1] Gabriel e Eschenbach, B., 30, 1127.
[2] v. Kostanecki e Weber, B., 26, 2907.

densare i fenoli eoll'etere dell'acido benzoilacetico. A questo scopo, facemmo discioglie-e gr. 20 di $ZnCl_2$ fuso in 20 c.c. di acido acetioo glaciale e alla soluzione aggiungemmo gr. 2 di cianaceto-anisolo e gr. 2 di resorcina. Il liquido, che prese tosto una colorazione rosso-bruna, fu riscaldato per 2 ore a b. m. Gettando poi nell'acqna il prodotto della reazione, si depositò un precipitato fioccoso il quale è una mescolanza del prodotto di condensazione cumarinico con cianaceto-anisolo inalterato. Anche facendo avvenire la reazione a 110°-120° (riscaldando il recipiente in una soluzione concentrata bollente di $CaCl_2$) rimane sempre un po' di cianaceto-anisolo inalterato.

Onde ci sembrò più conveniente usare come agente condensante l'acido solforico al 73 % cioè corrispondente alla formola $H_2SO_4 + 2H_2O$ oppure $[S(OH)_6]$ che in simili condensazioni, secondo diversi autori [1], è preferibile.

Ripetemmo perciò la reazione, mescolando gr. 3 di cianacetoanisolo e gr. 3 di resorcina con 20 c.c. di acido solforico al 73 % e scaldando a b. m. I due prodotti si sciolgono mentre il liquido prende una colorazione rossa che va diventando senpre più scura.

Dopo circa un'ora di riscaldamento il liquido limpido si intorbida. Dopo due ore si lascia raffreddare: aggiungendo acqua al prodotto della reazione si precipita una sostanza fioccosa di colore giallo rossastro [2].

Dopo averla filtrata e lavata, si fa bollire con molta acqua in cui si scioglie soltanto parzialmente.

Parte solubile nell'acqua (gr. 1). — Si deposita a freddo dalla soluzione acquosa e si purifica facendola cristallizzare dall'alcool bollente, da cui per raffreddamento si ha in aghetti bianchi fusibili a 234-236°.

Questa sostanza si scioglie facilmente nell'alcool caldo, nell'acido acetico e nell'acetone, poco nel benzolo e nell'etere acetico: è insolubile nell'etere di petrolio.

Facendola bollire con una soluzione diluita di KOH, si svi-

[1] Bistrzycki e Oehlert, B., 27, 2632.
Liebermann, B., 29, 184.
Bistrzycki e Flatau, B., 30, 124.

[2] Se si compie la reazione riscaldando il liquido a 150°, quando si getta n acqua, si precipita invece soltanto un po' di pece nera.

luppa ammoniaca: dalla soluzione, per aggiunta di HCl, si deposita un prodotto insolubile nell'acqua, fusibile a 260°-262° identico a quello che qui sotto descriviamo,

È quindi probabile che questa sostanza fusibile a 234-236° non sia altro che il nitrile o l'ammide corrispondente al prodotto di condensazione cumarinico fusibile a 260-262°.

Parte insolubile nell'acqua (gr. 3). — Fatta cristallizzare più volte nell'alcool bollente si può ottenere pura in aghetti bianchi. fusibili a 260-262°.

La sostanza seccata a 100° fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2150 di sostanza dettero gr. 0,5627 di CO_2 e gr. 0,0894 di H_2O. Donde per cento:

Trovato: C 71,37; H 4,62; per $C_{16}H_{12}O_4$ Calcolato: C 71,65; H 4,48

Questa sostanza è in tutti i suoi caratteri identica alla *4-ossi-4'-metossi-β-fenilcumarina* descritta nella nota precedente e ottenuta dal *2-4-diossi-4'-metossi-benzofenone.*

Acetil-4-ossi-4'-metossi-β-fenil-cumarina — Gr. 1 del precedente prodotto di condensazione fusibile a 260-262°, si mescola con gr. 2 di acetato sodico fuso polverizzato e c.c. 10 di anidride acetica. Dopo aver fatto bollire per due ore in un palloncino con refrigerante a ricadere, si fa distillare a b. m. nel vuoto l'eccesso di anidride acetica e si riprende il residuo con acqua, filtrando poi alla pompa.

Il prodotto si purifica infine facendolo cristallizzare dall'alcool diluito bollente da cui per raffreddamento si deposita in aghetti bianchi fusibili a 186-188°.

La sostanza seccata a 100° fino a peso costante dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2286 di sostanza dettero gr. 0,588 di CO_2 e gr. 0.089 di H_2O. Donde per cento:

Trovato: C 70,15: H 4,32; per $C_{18}H_{14}O_5$ Calcolato: C 69,7; H 4,5.

Questa sostanza è identica in tutte le sue proprietà all'*acetil-4-ossi-4'-metossi-β-fenil-cumarina* descritta nella nota precedente e preparata dal 2-4-diossi-4'-metossi-benzofenone.

4-4'-dimetossi-β-fenil-cumarina — In una soluzione di gr. 0,3 di KOH in 10 c.c. di alcool metilico si aggiungono gr. 1,6 di

4-ossi-4'-metossi-β-fenil-cumarina e, dopo che questa si è disciolta, 2-3 gr. di ioduro di metile.

Si fa bollire 2 ore a b. m. a ricadere, si aggiunge qualche goccia di acqua alla soluzione, si fa bollire con carbone animale e si filtra. Il prodotto che si deposita per raffreddamento si purifica poi facendolo cristallizzare più volte nell'alcool metilico bollente, da cui si ottiene in aghetti bianchi fusibili a 157°-158°.

La sostanza seccata a 100° fino a peso costante dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2356 di sostanza dettero gr. 0,6266 di CO_2 e gr. 0,1027 di H_2O. Donde per cento:

Trovato C 72,53; H 4,84; per $C_{17}H_{14}O_4$ Calcolato: C 72,33; H 4,97

Anche questa sostanza, nell'insieme dei suoi caratteri, è identica a quella ottenuta dal 2-4-diossi-4'-metossi-benzofenone.

Condensazione del cianaceto-anisolo con floroglucina. — Tentammo la condensazione del cianaceto-anisolo con la floroglucina, usando come condensante sia l'acido solforico al 73 °/₀ sia la soluzione acetica di cloruro di zinco fuso, in condizioni identiche a quelle sopra descritte per la resorcina.

Col cloruro di zinco ottenemmo risultati relativamente migliori: gettando nell'acqua il prodotto della reazione si depositó una sostanza fioccosa di colore giallo-rossastro che ci fu impossibile di ottenere pura.

Quando è secca, presenta un punto di fusione incerto verso 200°.

Questo prodotto è insolubile nel benzolo: si scioglie molto facilmente nell'alcool e nell'acido acetico a caldo.

Per azione dell'anidride acetica e acetato sodico fuso sopra questa sostanza, si forma un *acetil-derivato* che dall'acqua calda (dopo ebollizione con carbone animale) si deposita in aghetti bianchi fusibili a 179-180°.

L'abbiamo ottenuto però in quantità tanto piccola che per ora non lo abbiamo potuto analizzare.

Cloracetopiro-catechina. — Fu preparata col metodo indicato da Dziergowski [1] riscaldando cioè a b. m. una mescolanza di

[1] Dziergowski, B., 26, R., 589.

20 gr. di pirocatechina, 20 gr. di acido cloracetico e 30 gr. di $POCl_3$.

La pirocatechiua e l'acido cloracetico dapprima si disciolgono: la soluzione limpida di color giallo-rossastro va diventando violacea sempre più scura, mentre si sviluppano abbondanti fumi di HCl. Dopo mezz'ora di riscaldamento, si aggiungono 100 c.c. di acqua al liquido denso scuro che è il prodotto della reazione, si fa bollire con carbone animale e si filtra. Per raffreddamento si deposita la cloraceto-pirocatechina che, fatta cristallizzare nuovamente nell'acqua bollente, si ha in aghetti bianchi fusibili a 172-173°. Rendita gr. 15.

Cloraceto-veratrolo. — Tentammo prima di tutto di prepararlo eterificando la cloraceto pirocatechina col solfato dimetilico. Gr. 20 di cloraceto-pirocatechina si disciolgono in un eccesso di NaOH e alla soluzione di colore verde scuro si aggiungono poi gr. 30 di solfato dimetilico. Si nota un leggero sviluppo di calore mentre il liquido diventa rosso bruno.

Si agita continuamente per alcune ore e si separa infine la sostanza resinosa nera che si deposita al fondo del recipiente. Questa viene poi fatta bollire a lungo con molta acqua in presenza di carbone animale: dal liquido filtrato si deposita una piccola quantità di una sostanza cristallina bianca che, dopo essere stata cristallizzata di nuovo dall'acqua bollente presenta il punto di fusione 102°-104.

La rendita è piccolissima.

La sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico fu analizzata. Gr. 0,2792 di sostanza dettero gr. 0.1834 di AgCl. Donde per cento.

Trovato Cl 16,25; per $C_{10}H_{11}O_3Cl$: Calcolato Cl 16,55.

La sostanza è cristallizzata in squamette bianche.

Ha una forte azione irritante sulla pelle e sulle mucose, proprietà che sembra comune a tutte le sostanze che contengono il gruppo $-CO-CH_2-$alogeno.

Il cloraceto-veratrolo si discioglie facilmente nell'acetone, nel benzolo, nell'acido acetico e nell'alcool: è poco solubile nell'acqua e nella ligroina.

Siccome nella preparazione precedentemente descritta si forma sempre pochissimo cloraceto-veratrolo, cercammo un'altra via per ottenerlo in maggiore quantità: ricorremmo perciò alla condensa-

zione del cloruro di cloracetile col veratrolo in presenza di cloruro di alluminio.

In un pallone munito di refrigerante a ricadere e chiuso con un tubo a cloruro di calcio, furono posti gr. 20 di cloruro di alluminio sublimato in polvere e gr. 20 di cloruro di cloracetile diluito con 50 cc. di CS_2 secco. Questo miscuglio fu addizionato a poco per volta di una soluzione di gr. 20 di veratrolo in 50 cc. di CS_2. La reazione avviene con sviluppo di calore onde conviene raffreddare esternamente il recipiente. Il cloruro di alluminio si trasforma in una massa pastosa di colore giallo aranciato che va diventando più scuro mentre il CS_2 sovrastante, che da principio ha una colorazione gialla, diventa verdastro.

Quando, dopo circa due giorni, è cessato lo sviluppo di HCl, si decanta il CS_2 e la massa densa rossa scura che resta nel palloncino si decompone con acqua fredda. — Si estrae poi con etere la sostanza oleosa rossa pesante che si è formata e l'etere si sbatte più volte con una soluzione diluita di KOH per portar via un prodotto oleoso rosso solubile negli alcali che sempre si forma e che è in verità il prodotto principale della reazione (*cloraceto-guaiacolo ?*)

Dopo aver fatto distillare l'etere, rimane un residuo oleoso giallastro che si mescola con acqua e si fa distillare in corrente di vapore. Distilla così molto veratrolo inalterato mentre per raffreddamento dall'acqua si deposita il cloraceto-veratrolo, identico in tutti i suoi caratteri a quello precedentemente descritto, preparato per metilazione della cloraceto-pirocatechina, fusibile a 102°-104°.

Anche con questa maniera di preparazione la rendita è piccolissima.

Cianaceto-veratrolo — Fu preparato in maniera analoga a quella descritta prima per il cianaceto-anisolo, facendo cioè reagire a b.m. gr. 1 di cloraceto-veratrolo sciolto in 20 cc. di alcool con gr 6 di KCN sciolti in 20 cc. di acqua. Dopo mezz'ora di riscaldamento a b.m. si fa bollire con carbone animale e si filtra. Il filtrato si mescola col triplo del suo volume di acqua e si acidifica con HCl diluito.

Così si deposita il cianaceto veratrolo in fiocchi giallognoli. — Rendita gr. 0.8.

Il prodotto fu purificato cristallizzandolo più volte dall'acqua bollente. Si ottiene così in aghetti bianchi fusibili a 134°-135°.

La sostanza seccata a 100° fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti resultati:

Gr. 0,1263 di sostanza dettero gr. 0,2990 di CO_2 e gr. 0,0623 di H_2O.

Gr. 0,2699 di sostanza dettero cc. 16 di N misurati a 754 mm. e 16°.

Donde per cento:

Trovato: C 64,57; H 5,48; N 6,82

per $C_{11}H_{11}O_3N$ Calcolato: C 64,45; H 5,45; N 6,81

Condensazioni del cianaceto-veratrolo. — Il cianaceto-veratrolo fu fatto reagire colla resorcina in presenza di H_2SO_4 al 73 % in condizioni identiche a quelle prime descritte per il cianaceto-anisolo. Ottenemmo così una sostanza che fu purificata con ripetute cristallizzazioni nell'alcool e nell'acido acetico diluito. — Il prodotto di condensazione si ottiene infine in aghetti bianco giallognoli fusibili a 228°-229°.

Avendo incontrato tante difficoltà per preparare appena un grammo di cianaceto-veratrolo puro, per ora non abbiamo potuto avere a disposizione questo prodotto di condensazione in quantità tale da poterlo analizzare.

Nella condensazione del cianaceto-veratrolo colla floroglucina si ottiene un prodotto di condensazione giallo rossastro.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Nuovi studi sulla preparazione del borace.

Nota II di M. G. LEVI e O. GARAVINI [1].

(Giunta l'8 novembre 1910).

Il presente lavoro è la diretta continuazione di un altro lavoro sullo stesso argomento eseguito da uno di noi con la collaborazione del Dr. S. Castellani e pubblicato poco tempo fa con lo

[1] Molte delle esperienze riportate nel presente lavoro furono eseguite con diligenza e con cura scrupolosa per nostro incarico e dietro le nostre indicazioni dal sig. Alberto Mario Ornani studente laureando in chimica presso l'Istituto di Pisa. Ringraziamo in quest'occasione vivamente il sig. Ornani per la utile collaborazione prestataci.

stesso titolo in questa stessa Gazzetta [1]. Il capitolo secondo del lavoro precedente riguardava la reazione tra cloruro sodico ed acido borico ed in quel capitolo erano riportate e discusse alcune serie di esperienze intese a studiare in condizioni diverse la formazione e preparazione del borace per azione reciproca diretta delle due sostanze; la stessa reazione forma l'oggetto di studio della maggior parte delle ricerche esposte in questa Nota II; altre ricerche di cui esponiamo pure i risultati riguardano la reazione tra anidride borica e cloruro sodico e tra acido borico e solfato sodico. Per maggior chiarezza riferiamo sulle ricerche eseguite dividendole in gruppi a seconda della loro natura e delle condizioni in cui furono condotte e richiamiamo dati e notizie dalla precedente I Nota quando se ne presenta l'opportunità ed il bisogno.

I.

Reazione tra acido borico e cloruro sodico a secco e a temperatura tra 100° e 230°.

Nella I Nota sull'argomento è stato accennato ad alcune esperienze eseguite alla temperatura di 140° per accertare se realmente come il Mendini asserisce [2], la reazione tra acido borico e cloruro sodico comincia e si compie principalmente a quella temperatura, la quale è anche la temperatura di formazione dell'acido piroborico: s'era constatato che realmente a 140° la reazione si verifica in modo assai sensibile, mentre non si nota affatto reazione a 100°, ma che poi dà 140° fino a 500°, a parità di tempo, lo stato d'equilibrio o il limite che la reazione raggiungeva non sembrava spostarsi sensibilmente con l'aumentare della temperatura: secondo il Mendini questo sarebbe principalmente dovuto al fatto che la reazione procede fino a che l'acido piroborico che subito si forma, può esistere, ma che poi la reazione cessa appena l'acido stesso per effetto della temperatura si trasforma in anidride. Già nella I Nota si accennava all'opportunità di istituire nuove esperienze

(1) M. G. Levi e S. Castellani: Nuovi studi sulla preparazione del borace, Nota I, Gazz. Chim. It. XL. I. pag. 138, 1910

(2) Vedi citazione nella I Nota.

in questi limiti di temperatura per vedere di cogliere più esattamente i momenti in cui la reazione si inizia ed in cui varia di velocità. E tali esperienze furono infatti eseguite cominciando da 100° fino a 230° elevando gradatamente in ogni esperienza la temperatura di 10°: il dispositivo sperimentale fu sempre quello già adottato per le esperienze analoghe nel lavoro precedente e cioè un palloncino codato di vetro riscaldato in un bagno a paraffina: si fecero durare le esperienze in generale 8 ore e cioè un tempo abbastanza lungo per poter, anche in caso di minima velocità di reazione, osservare variazioni abbastanza sensibili.

Ad esperienza finita si eseguivano le determinazioni analitiche coi metodi già descritti nel lavoro precedente: nel caso speciale di cui stiamo ora dicendo si badò principalmente alla determinazione dell'alcali titolabile nel residuo e quindi del cloruro sodico decomposto: si fece qualche volta la determinazione anche dell'acido borico, ma si osservò che in generale non ne distillava sensibilmente fuori del palloncino; qualche volta ancora si fece a scopo di controllo la determinazione diretta dell'acido cloridrico distillato trovando sempre la solita buona coincidenza nei risultati. Nella seguente tabella I riassumiamo i risultati di questa prima serie di esperienze riportando nella I colonna le temperature, nella II la durata dell'esperienza, nella III la quantità di soda determinata nel residuo e nella IV la quantità assoluta e quella in $^0/_0$ di cloruro sodico decomposto, quantità che si deducono dai valori della colonna III e che danno meglio un'idea del limite raggiunto dalla reazione.

TABELLA I.

Esperienze a secco sino a 230°.
((H_3BO_3) = gr. 5; NaCl = gr. 2,35).

Numero	Temperatura	durata ore	NaOH nel residuo gr.	NaCl decomposto	
				gr.	%
1	100°	8	0,004	0,006	0,25
2	110	»	0,004	0,006	0,25
3	120	»	0.016	0,023	0,97
4	130	»	0,060	0,088	3,70
5	140	»	0,169	0,247	10,5
6	150	»	0,268	0,392	16.7
7	160	»	0,248 ?	0,362 ?	15,4 ?
8	170	»	0,276	0,403	17,1
9	180	»	0,288	0,421	17.9
10	190	»	0,296	0.433	18.4
11	200	»	0,284	0,415	17.6
12	210	»	6,284	0,415	17,6
13	220	»	0,283	0,421	17.9
14	230	»	0,284	0,415	17,6
15	170	2	0,264	0,386	16.4
16	»	3	0.276	0,403	17.1
17	»	1	0,254	0,371	15,8
18	»	1/2	0,240	0,350	14.9
19	»	0,23'	0,248	0.362	15,4

Dalle esperienze riportate e che, come si vede, furono eseguite questa volta da 100° in su in vicini intervalli di temperatura, risulta prima di tutto come, già in modo sensibile, la reazione cominci prima di 140°. Anche trascurando, data la loro piccolezza, i valori in soda ottenuti a 100° e a 110° che realmente in una determinazione analititica possono essere considerati trascura-

bili, indubbiamente dobbiamo però ammettere che a 120° (e quindi anche forse tra 110° e 120°) la reazione si inizi in modo sensibile; infatti a 120° circa l'1 % del sale presente viene decomposto. E' vero (e ci accordiamo in questo col Mendini) che a 140° si ha una più notevole velocità di reazione (10,5 % di Na Cl decomposto) ma è anche certo che la reazione comincia assai prima di 140°. Sembrerebbe quindi che l'inizio palla reazione stessa si riconnettesse piuttosto con la formazione di acido metaborico che con quella di acido piroborico: è noto specialmente anche per recenti ricerche di R. Nasini e F. Ageno [1]. che il punto di trasformazione dell'acido borico in metaborico è a 107°-108°. quello dell'acido metaborico in piroborico a 138°-140°. Sembrerebbe insomma che già l'acido metaborico fosse sufficientemente fisso per spostare l'acido cloridrico dal cloruro sodico.

Interessante ancora è l'arresto (già notato in limiti più larghi di temperatura nel lavoro precedente) che si osserva nella reazione sia nel tempo, sia con l'elevarsi della temperatura, quando è raggiunto un certo limite: le prime 14 esperienze riportate nella tabella e che ebbero tutte la stessa durata, dimostrano come il limite medio del 17 % di cloruro sodico decomposto si raggiunga già a 120° e si mantenga poi pressochè costante fino a 230° e poi anche a temperature più elevate come già fu osservato nelle precedenti ricerche. Non solo, ma questo limite del 17 % si raggiunge già in 3 ore circa e una volta raggiunto, non è sensibilmente influenzato dal tempo: lo dimostrano le 5 esperienze 15-19 che furono eseguite in tempi diversi a 170°. Già in 23 minuti si ha il 15.4, % di decomposizione: in 2 ore 16,4, in 3 il 17,1, in 8 il 17,1; si potrebbe dire che il limite raggiunto nella prima mezz'ora di reazione non viene poi ail' incirca all' incirca oltrepassato nel tempo.

Le ipotesi che si presentano per spiegare questo fatto ci sembra possano essere due: una è quella già enunciata dal Mendini parzialmente, e cioè che l'acido piroborico si trasformi, per es., alla temperatura di 170° in anidride e questa non reagisca più col cloruro sodico se non interviene l'aiuto dell'acqua; questa ipotesi

[1] R. Nasini e F. Ageno: Solubilità e idrati dell'acido borico, Zeitschr. f. phys. Che. 69, p. 482. 1909.

sarebbe avvalorata dal fatto che realmente aggiungendo alla massa in cui la reazione è arrestata, successivamente piccole quantità di acqua [1] si può far procedere la reazione; notisi bene però, che può procedere soltanto in modo lentissimo, ed inoltre che alla funzione, diremo così, vivificatrice dell'acqua si possono dare altre interpretazioni come vedremo più avanti a proposito del solfato sodico. L'altra ipotesi invece, che ci sembra più verosimile, è quella che si raggiunga nel sistema uno stato di equilibrio determinato dalla presenza nella massa solida di una certa quantità di borato sodico; questo equilibrio non sarebbe spostabile entro certi limiti di temperatura che, come vedremo, sono piuttosto estesi. E' avvalorata questa ipotesi dal fatto che facendo reagire nelle condizioni già descritte, acido borico e cloruro sodico in presenza di borace anidro, la reazione procede tanto meno, quanto maggiore è la quantità di borace presente e lo dimostrano le seguenti esperienze:

TABELLA II.

Esperienze a 170° in presenza di borace.

Numero	Sostanze adoperate	Peso gr.	durata ore	NaOH gr.	NaCl decomposto	
					gr.	%
1	H_3BO_3 $NaCl$ $Na_2B_4O_7$	5 2,35 0,2	2	0,218	0.318	13,5
2	H_3BO_3 $NaCl$ $Na_2B_4O_7$	5 2,35 1	»	0,105	0.153	6,5
3	H_3BO_3 $NaCl$ $Na_2B_4O_7$	5 2,35 2	»	0,042	0,061	2,6
4	come la precedente		»	0,050	0.073	3.0
5	H_3BO_3 $NaCl$ SiO_2	5 2,35 2,5	»	0,248	0,362	15.4

[1] Vedi lavoro precedente pag. 164.

Si vede chiaramente che in presenza di notevoli quantità di borace si ha una minima decomposizione di cloruro; 2 gr. di borace presenti riducono la decomposizione a circa il 3 %₀ e già 0,2 gr. la riducono a 13,5 %₀; nè è supponibile che il borace influisca soltanto diluendo la massa perchè dall'esp. 5 della tabella precedente risulta che se invece di borace si pone in presenza una eguale quantità di una qualsiasi sostanza inerte, per es. quarzo, la reazione procede all'incirca fino al limite consueto. D'altra parte l'ipotesi del Mendini è resa poco probabile anche dal fatto che già a 150° il limite della reazione si può considerare raggiunto (esp. 6 tab. I) e che certo alla temperatura di 150° (come avemmo anche noi occasione di provare, sperimentalmente e come, altre ragioni che vedremo più avanti, confermano) l'acido piroborico non si trasforma in anidride; gioverebbe assai per portar luce su questo punto conoscere il punto esatto di trasformazione di $H_2B_2O_7$ in B_2O_3; abbiamo cercato e cerchiamo tuttora di studiarlo, ma abbiamo incontrato finora delle notevoli difficoltà.

II

Esperienze a secco sopra 250° e fino a 1200°

Alcune di queste esperienze furono già eseguite nel lavoro precedente ma con mezzi relativamente inadeguati per quanto riguarda il metodo di riscaldamento, la misura delle temperature e la raccolta dei prodotti volatili della reazione; specialmente le esperienze a temperature molto elevate furono eseguite allora tutte in recipiente aperto o quasi e quindi non permisero la raccolta e lo studio dei prodotti stessi. In ogni modo le esperienze eseguite allora a 250°, 300°, 400° e 500° sono molto dimostrative per quanto riguarda il limite della reazione e per ciò ne riporteremo ancora i risultati nella tabella che esporremo tra poco. Tanto queste esperienze quanto tutte le altre che descriveremo d'ora in avanti, furono eseguite con un dispositivo un po' diverso da quelli usati nel lavoro precedente e certo assai più comodo e più rispondente alle esigenze dello studio che ci interessa. La reazione si faceva avvenire in una boccia di platino della capacità di cc. 100 cmc. (la stessa adoperata nel lavoro precedente) con un collo pure in platino lungo 5 cm. e largo 2 cm. La boccia vien chiusa alla

estremità superiore del collo da un tappo B a vite e a superficie interna smerigliata sull'orlo del collo stesso, tappo che porta saldati tre tubi pure di platino e che a tale scopo si allarga superiormente presentando una superficie abbastanza estesa per poter dar posto sufficiente ai tre tubi [1]; la superficie stessa è a forma pentagonale per facilitare a mezzo di una chiave appositamente costruita la chiusura ermetica del recipiente, senza sforzare eventualmente le parti più delicate dell'apparecchio. Il tubo d che serve per l'entrata nell'apparecchio dell'aria o del vapore ha il diametro di 3 mm. e arriva fino a 2 cm. dal fondo nell'interno della boccia, il tubo II invece che serve per l'efflusso dei prodotti volatili è largo 5 mm. (per evitare eventuali ostruzioni dovute ad acido borico) e arriva soltanto poco sotto alla superficie inferiore del tappo; tutti due questi tubi sono sopra il tappo piegati ad angolo retto e si prolungano all'infuori per 7-8 cm. in modo da poter senza pericolo congiungerli agli apparecchi opportuni per l'immissione dell'aria o del vapore e per la condensazione dei prodotti; per le congiunzioni tra platino e vetro là dove la temperatura veniva ad essere molto elevata, si fece anche qui uso di tappi ad amianto come quelli descritti nel lavoro precedente.

Il III tubo arriva ad una profondità un po' maggiore del tubo I ed è chiuso in fondo, arriva superiormente fino alla superficie esterna del tappo e serve a contenere un pirometro di Le Chatellier col relativo tubetto isolante; il pirometro veniva fatto comunicare col solito galvanometro di Siemens e Halske per la diretta lettura della temperatura: è chiaro che con questo dispositivo si potevano con molta precisione misurare le temperature in immediata vicinanza delle sostanze reagenti e si poteva nello stesso tempo seguire molto bene la reazione e determinarne i prodotti sia nel residuo, sia nel distillato.

Per il riscaldamento ci servì sempre una stufa elettrica costruitaci espressamente da Heraeus in dimensioni tali da poter comodamente contenere l' apparecchio di platino; sortiva fuori della stufa attraverso un coperchio forato, soltanto la testa a vite dell'apparecchio. La stufa era costruita come i « *Tiegelofen* »

[1] Tutto l'apparecchio di platino descritto ci venne con grande abilità e precisione costruito su disegno dalla Ditta W. C. Heraeus di Hanau.

messi recentemente in commercio da Heraens ed era adatta a sopportare temperature fino a 1200°.

Con nn sistema di reostati opportuni si poteva regolare benissimo la temperaiura da 200° a 1200° anche in intervalli di 10 gradi. In generale si preparava prima dell'esperienza la stufa alla temperatura voluta e si introduceva poi l'apparecchio di platino già contenente le sostanze, chiuso e connesso con gli apparecchi necessari riducendo così al minimo il tempo di preriscaldamento. Per queste esperienze in corrente d'aria, l'aria prima d'entrare nell'apparocchio veniva come al solito depurata e seccata attraverso la calce sodata ed il cloruro di calcio. Prima di esporre e di discutere i risultati delle esperienze eseguite facciamo notare come da 500° in su la reazione fondamentale si modifichi radicalmente e come sia necessario per lo studio di essa la determinazione di una nuova sostanza che si comincia a trovare fra i prodotti volatili e che è il cloro libero. A questo sviluppo di cloro libero abbiamo già accennato nel lavoro precedente in cui il cloro era già stato qualitativamente osservato e in cui se n'era attribuita la formazione al verificarsi della reazione di ossidazione dell'acido cloridrico per parte dell'ossigeno dell'aria.

Nelle esperienze attuali, dato il dispositivo sperimentale, si potè seguire attentamente e con determinazioni quantitative lo sviluppo di cloro a temperature gradatamente crescenti: presentò qualche inconveniente il recipiente di platino che veniva dal cloro sensibilmente attaccato ma in modo tale però da permettere nel caso speciale l'esecuzione delle esperienze senza produrre troppo sensibili alterazioni nei risultati [1]. Per la determinazione del cloro si sostituì nel cilindro collettore, posto come al solito all'uscita dell'apparecchio di reazione, alla consueta soluzione di idrato sodico una soluzione titolata di anidride arseniosa fortemente alcalina per bicarbonato sodico, soluzione che permetteva di fissare cloro e acido cloridrico sviluppati e di determinarli contemporaneamente il I con soluzione di iodio indirettamente dalla diminuzione di titolo di As_2O_3, ed il II assieme al I trasformati in cloruro, col metodo di Vohlard per mezzo di soluzioni titolate di nitrato d'argento e solfocianato.

[1] Non *troppo sensibili* alterazioni, dato lo scopo precipuo di queste esperienze che era quello di seguire quantitativamente la decomposizione del cloruro sodico e non la formazione del cloro: vedremo però più avanti come questo sviluppo di cloro porti degli inevitabili inconvenienti.

Tabella III.

Esperienze a secco sopra 250°.

(H_2BO_3 = gr. 5 ; NaCl = gr. 2,35).

Numero	Temperatura	durata ore	Analisi del residuo H_3BO_3	Analisi del residuo NaOH	Analisi del residuo NaCl	H_3BO_3 volatilizzato gr.	H_3BO_3 volatilizzato %	NaCl decomposto gr.	NaCl decomposto %	Cl libero svolto gr.	Cl libero svolto % (1)	OSSERVAZIONI
1	250	3	4,68	0,28	1,93	0,32	6,4	0,41	17,4	—	—	in corrente d'aria
2	300	»	4,74	0,26	1.92	0,26	5,2	0,38	16,1	-	—	
3	400	»	4,74	0,26	1,88	0.26	5,2	0,38	16,1	—	—	
4	500	»	4,78	0,26	1:86	0,22	4,4	0,38	16,1	—	—	
5	500	4	4,81	0.27	1,90	0,19	3,8	0.40	17,0	0,002	0,8	
6	600	»	4,74	0,38	1,74	0,26	5,2	0,55	23,4	0,06	18,1	
7	800	»	4,56	0,68	1.28	0,44	8 8	0.99	42,1	0,21	35,0	
8	1100	»	4,47	0,86	1,10	0.53	10,6	1.25	53,1	0.22	28 9	
9	1200	»	4.5	1,21	0,58	0 5	10.0	1,77	75,3	0,25	23,4	
10	600	»	4,9	0,33	1,80	0,1	2,0	0,48	20,4	0	0	in corrente d'azoto
11	800	»	4.7	0,44	1.7	0,3	6.0	0,64	27,2	0.08	20,5	
12	1200	»	4 5	0.73	1.16	0.5	10,0	1.06	45.1	0,12	18.7	

(1) Il % è relativo al cloruro sodico decomposto.

Esponiamo nella seguente tabella III i risultati ottenuti notando che le prime quattro esperienze sono riportate dal lavoro precedente.

I risultati nella forma in cui sono esposti nella tabella sono assai chiari. Si può dedurne prima di tutto che la reazione fino a temperature superiori a 500° non oltrepassa il limite o lo stato di equilibrio che raggiunge già a circa 150°; soltanto tra 500 e 600° la reazione puó continuare e contemporaneamente si comincia a notare sviluppo di cloro libero; è evidente che i due fatti si manifestano contemporaneamente. Da 600° in su la velocità di reazione o meglio il limite a cui la reazione può arrivare aumentano regolarmente fino a che a 1200 si può avere una decomposizione del 75 $^0/_0$ di NaCl. Prolungando il riscaldamento si può avere una decomposizione completa; contemporaneamente si verificano perdite in acido borico che se non sono forti, sono però assai sensibili: la massima perdita in acido borico fu del 10 $^0/_0$.

Alle temperature più alte si ottengono in generale dei prodotti vetrosi fusi limpidissimi; a temperature più basse invece le masse ottenute sone più opache ed in generale sono sempre visibili due strati di fasi solide diverse più o meno accentuati. Molto intesessante è il fatto dello sviluppo di cloro connesso col procedere della reazione da 500° in su; la prima ipotesi che si presenta, e che già fu fatta nel lavoro precedente, è quella che si tratti di un'ossidazione dell'acido cloridrico da parte dell'ossigeno dell'aria secondo la reazione del processo Deacon

$$4HCl+O_2 \rightleftarrows 2H_2+2Cl_2$$

che potrebbe anche in questo caso venir catalizzata dalla massa solida fusa o spugnosa (a seconda della temperatura) di cloruro sodico, borato, ecc.

Se questa ipotesi è vera, operando in atmosfera di un gas inerte, non si sarebbe dovuto avere sviluppo di cloro. D'altra parte altri fatti assai notevoli intervengono nella reazione ad alte temperature. Anzitutto poichè indubbiamente al calor rosso l'acido borico si trasforma in anidride, noi sottoponemmo al riscaldamento anche miscele a proporzioni stechiometriche di cloruro sodico (perfettamente anidro) e di anidride borica esattamente corrispondente alla formola B_2O_3; potemmo constatare (e riferiremo più tardi su

queste esperienze) che una reazione avviene abbastanza rapidamente a temperatura di 1000-1200° (pur iniziandosi anche prima) e che si ottengono dei prodotti fusi, in cui sono in generale assai bene visibili due strati di fasi solide diverse e dalle quali per soluzione e cristallizzazione si ottiene borace; contemporaneamente si svolge cloro in grande abbondanza. Prescindendo per ora da possibili e non semplici interpretazioni della reazione, sulle quali insisteremo più avanti, pare quindi che l'anidride borica sposti addirittura il cloro dal cloruro sodico. Ora è evidente che nella reazione studiata a secco e a temperature più alte, anche quest'azione dell'anidride borica deve intervenire e lo dimostrano le esperienze fatte in atmosfera d'azoto. (Esp. N. 10, 11, 12). Da queste esperienze (pur non essendo ritenibili i dati relativi al cloro come esattamente quantitativi) risulta evidente che anche mancando l'ossigeno si ha del pari sviluppo di cloro o questo può essere assai bene spiegato con la formazione di B_2O_3 e conseguente azione di questa sul cloruro sodico. Nello stesso tempo però si osserva nelle esperienze citate che lo sviluppo di cloro è molto minore di quello che si nota in corrente d'aria fino ad annullarsi a 600°, temperatura alla quale per l'aria se ne libera il 18 %. È ben vero che anche la decomposizione di cloruro sodico è minore [1] ma anche confrontando due esperienze in cui il cloruro sodico decomposto sia circa lo stesso, il cloro svolto è sempre assai minore in corrente d'azoto. Tutti questi fatti dimostrano che le due circostanze, formazione ed azione di B_2O_3 e ossidazione dell'acido cloridrico concorrono assieme a far sì che nella reazione si sviluppi anche cloro libero. Non è chiaro il perchè in atmosfera d'azoto si verifichi a parità di condizioni la decomposizione di una quantità di cloruro sodico notevolmente più piccola che in aria: forse anche questo risultato si ricollega con l'azione specifica dell'anidride borica sul cloruro sulla quale dovremo presto tornare.

Di un terzo fatto inoltre va indubbiamente tenuto conto nell'interpretazione dello sviluppo di cloro e precisamente intendiamo alludere alla dissociazione dell'acido cloridrico ad elevata temperatura. E' noto che tale dissociazione è sensibile soltanto a circa

[1] Anche questo fatto era stato osservato nel lavoro precedente e fin da allora ci si era proposti di studiarlo ancora attentamente.

1500°, ma è anche probabile che essa venga accelerata dalla presenza di catalizzatori. Noi eseguimmo alcune esperienze facendo lentamente passare HCl gassoso completamente secco nel solito apparecchio di platino, assicurandoci della completa assenza d'aria e riscaldando l'apparecchio a differenti temperature: a 800° si potè già constatare un inizio di dissociazione e a 1100° questa si dimostrò molto notevole dalla notevole quantità di cloro che si sviluppava.

E' evidente che nel caso speciale la dissociazione è favorevolmente catalizzata dalla presenza del platino. Tre dunque sarebbero le cause che possono dare cloro: ossidazione dell'acido cloridrico, presenza di anidride borica e dissociazione dell'acido cloridrico stesso; non è certo facile, nè forse possibile stabilire quantitativamente l'effetto che a ciascuna delle tre cause compete, tanto più se si pensa che tutti e tre sono egualmente bene favorite dall'elevarsi della temperatura e due di esse subiscono con ogni probabiltà influenze catalizzatrici da parte delle sostanze presenti. Sarebbe stato interessante fare qualche esperienza in recipiente di materiale diverso dal platino e noi provammo infatti con piccole storte di porcellana, ma pur troppo, come in parte prevedevamo, la massa reagente si fuse con la porcellana stessa provocandone poi la rottura; potemmo però constatare che la quantità di cloro svolta era assai minore, alla stessa temperatura, che in recipienti di platino, il che era in buon accordo con quanto pensavamo rispetto all'influenza catalizzatrice del platino stesso.

III.

Esperienze in corrente di vapore.

Già nel precedente lavoro era stato dimostrato come la reazione tra acido borico e cloruro sodico aumentasse molto notevolmente di velocità se provocata in presenza di vapore secondo il principio esposto dal Warren, e come realmente diventasse in queste condizioni degna di considerazione anche dal punto di vista tecnico. Si trattava ora di fissare l'*optimum* delle condizioni di reazione sia dal punto di vista della temperatura sia da quello anche assai importante delle perdite in acido borico e cloruro sodico che avvenivano per distillazione nel vapore. A tale scopo con l'appa-

recchio descritto nel capitolo precedente eseguimmo un'intera serie di esperienze a temperature tra 400° e 1100°: il tubo sottile di platino dell'apparecchio era connesso per mezzo di una vite a pressione col solito apparecchio generatore di vapore surriscaldato a 200° già descritto nel lavoro precedente: in queste esperienze si riuscì a regolare la produzione di vapore in modo da poterne immettere nell'apparecchio anche una quantità assai più piccola che nelle esperienze precedenti. Il tubo d'efflusso dell'apparecchio era poi conneso con un semplice ed adatto refrigerante per la condensazione del vapore e dei prodotti volatili: anche in queste esperienze si portava prima la stufa alla temperatura voluta, poi si introduceva l'apparecchio contenente le sostanze e dopo qualche istante si immetteva il vapore già soprariscaldato a 200°. Nella seguente tabella IV esponiamo i risultati nella solita forma aggiungendo anche tra i dati il volume in cmc. del liquido distillato per dare un'idea della velocità con cui passava il vapore.

Tabella IV.

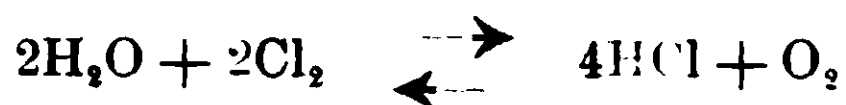
Esperienze in corrente di vapore

(H_3BO_3 = gr. 5; NaCl = gr. 2,35).

Numero	Temperatura	Durata ore	Volume del liquido distillato	Analisi del residuo			H_3BO_3 volatilizzato		NaCl volatilizzato		NaCl decomposto		OSSERVAZIONI
				H_3BO_3	NaOH	NaCl	gr.	%	gr.	%	gr.	%	
1	400	4	cmc. 300	4.12	0.29	1,90	0 88	17.6	0,02	0,85	0,43	18.29	
2	500	»	» 350	3.73	0,52	1.58	1,27	25.4	0,01	0 42	0,76	32,34	
3	600	»	» 335	3,25	0,59	1 46	1.75	35 0	0.03	1,27	0,86	36.59	
4	700	»	» 330	3.41	1,14	0,66	1.59	31 8	0,02	0,85	1,67	71,06	
5	800	»	» 350	3.43	1.38	0,26	1,57	31.4	0.08	3,40	2,01	85,53	
6	900	»	» 520	2.99	1,40	0,02	2.01	40 2	0,28	11,48	2 05	87,23	
7	»	»	» 130	3,93	1,42	0.11	1,07	21,4	0,17	7.23	2,07	88,08	
8	1000	»	» 530	2,62	1,27	0.02	2 38	47.6	0,47	20 00	1,86	79,15	
9	»	»	» 150	3,87	1,45	0 09	1,13	22,6	0,14	5 95	2,12	90 21	
10	»	2	» 75	4,12	1,41	0.11	0 88	17,6	0,18	7.66	2,06	87,66	
11	»	1	—	4,06	1 32	—	1,00	20.0	—	—	1,93	82,12	
12	»	0,35'	» 45	4.45	1,30	0,25	0.55	11,0	0.19	8,08	1,91	81,27	
13	»	5	» 170	3 57	1,39	0,02	1,43	28,6	0 30	12,76	2,03	86.[illegible]8	
14	1100	4	» 150	3,55	1,36	0,01	1.45	29,0	0.35	14.89	1.99	84.68	
15	1000	»	» 150	3,60	1,33	0,06	1,40	28,0	0.35	14,89	1 94	82,55	Esp. eseguita in presenza di 2 gr. di borace

Dai valori riportati risultano evidenti diversi fatti. Prima di tutto rimane confermato anche da queste esperienze che pure in presenza di vapore la reazione a 400° dà all'incirca lo stesso risultato che a secco; sembra cioè raggiungere lo stesso limite (18 °/₀ di Na Cl decomposto). Questo fatto, se può esser bene messo in accordo con l'ipotesi dello stabilirsi di un equilibrio determinato da una certa quantità di borace presente, ci pare che si accordi male con l'ipotesi dedotta dalle considerazioni del Mendini della formazione di B_2O_3 e del conseguente arresto di reazione. Bisognerebbe ammettere, il che ci sembra un pò difficile, che l'acqua non esercitasse a 400° proprio nessuna azione sull'anidride borica, dato che a 400° anidride borica esista.

Da 500° in su la presenza del vapore fa invece sentire notevolmente la sua influenza acceleratrice sulla reazione; a 800°-900° la reazione è all'incirca completa e a 1000° si completa poi con grande rapidità: l'esperienza 12 dimostra come a 1000° in 35 minuti (e forse anche in meno) si ottenga quello che si può ottenere in 4-5 ore a 1200° per via secca. Tutto il cloro del cloruro sodico si svolge come acido cloridrico; l'esperienza 11 eseguita espressamente raccogliendo i prodotti volatili nella soluzione di anidride arseniosa dimostrò la presenza di tracce trascurabili di cloro, appena il 0. 3 °/₀. Questo dipende evidentemente da un lato dal fatto che non puo formarsi anidride borica e dall'altro dal fatto che l'acido cloridrico che si svolge non può naturalmente ossidarsi, nè dissociarsi stabilmente in atmosfera di vapore: e se anche si vuole ammettere come già fu accennato nel lavoro precedente che l'anidride borica si formi per un istante come prodotto intermedio instabilissimo e quindi inizi anche un'azione diretta sul cloruro sodico con svolgimento di cloro, quest'ultimo è immediatamente costretto a reagire con l'acqua secondo

$$2H_2O + 2Cl_2 \rightleftarrows 4HCl + O_2$$

favorito in questa reazione dalla forte concentrazione del vapore e dalla temperatura.

Un fatto d'un certo interesse notato ancora in queste esperienze è quello che anche alle più elevate temperature la presenza di forti quantità di borace diminuisce non molto. ma sensibilmente, la velocità della reazione; l'esperienza 15 eseguita in presenza di

2 gr. di borace confrontata con l'esp. 9 dimostra come il rendimento, a parità di altre condizioni, sia disceso dal 90 all'82.5 %; questa influenza del borace che ricorda quella notata in modo più evidente nelle esperienze a 170° a secco mentre dimostra che l'elevata temperatura e forse anche la presenza del vapore permettono realmente alla reazione di procedere fino in fondo senza essere arrestata da stati di equilibrio diremo così prematuri, dimostra anche però che mano mano che aumenta la quantità di borace formato, la velocità di reazione probabilmente diminuisce: è questo un fatto che andrebbe tecnicamente studiato con ogni cura perchè potrebbe darsi che ne risultasse la convenienza economica di sospendere la reazione appena raggiunto un certo limite al di là del quale la velocità della reazione stessa diventasse troppo piccola rispetto al consumo di calore; in ogni modo, dato il limite osservato, gl'inconvenienti che ne risulterebbero, non sarebbero di grande importanza. Per quanto riguarda infine le perdite in cloruro sodico ed in acido borico dovute a distillazione nel vapore si vede chiaramente dalle esperienze riportate e anche dal loro confronto con le esperienze precedenti, come realmente, riducendo al minimo il tempo di riscaldamento, per riscaldare ed idrolizzare il borato già formato il meno possibile, e riducendo il più possibile la quantità di vapore, si possano anche notevolmente ridurre le perdite per distillazione: per es. dall'esp. 8 con 530 cmc. di liquido distillato in 4 ore all'esp. 9 con 150 cmc. di liquido pure distillato in 4 ore le perdite discesero dal 47 al 22 % per l'acido borico, dal 20 al 6 % per il cloruro sodico. L'11 % fu la minima distillazione osservata per l'acido borico, il 6 % quella per il cloruro sodico: su queste perdite non potremmo per ora far altro che ripetere quello che già fu detto nel lavoro precedente, confermandoci sempre più nell'idea che questo lato del problema mentre non impressiona per difficoltà di soluzione non può essere però definitivamente risolto che con esperienze tecniche eseguite su scala e con apparecchi industriali.

Ed è a questo genere di esperienze che ormai dovremmo e vorremmo rivolgerci per dare un giudizio definitivo sulla praticità e sulla convenienza del processo studiato: per quanto riguarda il lato pratico-scientifico del problema ci sembra ormai che le

nostre esperienze abbiano detto tutto quello che potevano e dovevano dire.

IV.

Esperienze con anidride borica e cloruro sodico.

Fu già accennato più addietro e nel lavoro precedente all'interesse che presentava la reazione tra anidride borica e cloruro sodico: la reazione provata qualitativamente dava come risultato un forte sviluppo di cloro ed una massa fusa non omogenea che, disciolta nell'acqua, dava per cristallizzazione borace. Noi volemmo studiare la reazione anche più quantitativamente ed adoperammo a tale scopo il solito recipiente di platino premunendoci però con le più scrupolose cautele contro l'intervento delle più piccole tracce d'umidità. E' evidente che mentre il decomporsi già constatato del cloruro sodico perfettamente anidro per azione di anidride borica esattamente corrispondente alla formola B_2O_3, era un fatto nuovo e non prevedibile a priori, cessava invece di esserlo quando anche in minime traccie fosse intervenuta l'acqua. Ci si assicurò quindi con le maggiori cautele della perfetta secchezza del cloruro sodico e si preparò volta per volta l'anidride borica per fusione in capsula di platino di anidride borica pura del commercio: constatammo che, fuso di recente, il prodotto corrisponde esattamente alla formola e non contiene tracce di idrati. Il prodotto fuso veniva rapidamente sminuzzato, pesato, mescolato al cloruro sodico ed introdotto nel recipiente di reazione riscaldato in precedenza.

L'analisi dell'anidride veniva fatta sul prodotto pestato per assicurarci che nel brevissimo tempo impiegato nella triturazione non avveniva idratazione: notiamo che per non incorrere in questo pericolo bisognava realmente limitarsi ad una triturazione grossolana e rapidissima perchè il prodotto assorbe acqua con grande facilità; le pesate venivano fatte in pesafiltri chiusi. In nessuna delle esperienze eseguite si ebbe mai a constatare formazione ed eliminazione d'acqua nella reazione: l'aria che passava attraverso l'apparecchio veniva in queste esperienze seccata anche più accuratamente del solito; i gas uscenti dall'apparecchio passavano attraverso la solita soluzione di arsenico alcalino che serviva poi per la determinazione del cloro. In questo caso evidentemente

acido cloridrico non ce ne poteva essere mancando affatto gli elementi dell'acqua. Pur troppo si vide subito che il cloro determinato nel distillato era sempre in quantità notevolmente inferiore a quella che si poteva calcolare dal cloruro sodico decomposto dedotto dalla soda titolabile nel residuo; contemporaneamente il recipiente di platino specie dopo le esperienze ed alte temperature, si mostrava visibilmente attaccato ed i liquidi risultanti dalla soluzione del residuo lievemente colorati in giallo; evidentemente parte del cloro andava perduta ed impiegata ad attaccare il recipiente di reazione: in questo caso il cloro che si svolgeva doveva essere in quantità maggiore ed anche assai più attivo che non nelle esperienze della tabella II perchè in quel caso si trovava diluito nel prevalente acido cloridrico, qui invece, si trovava come cloro puro. Ometteremo quindi senz'altro di esporre i dati relativi alle determinazioni del cloro, determinazioni alle quali si potrebbe dare un valore quantitativo soltanto approssimato. Fuorchè nell'attacco del recipiente non è facilmente pensabile dove potesse andare il cloro mancante nel distillato perchè da un lato si notò sempre una perfetta tenuta nell'apparecchio e dall'altro non resterebbe che pensare alla formazione di qualche speciale composto clorurato o fisso nel residuo o distillabile, ma non fissabile o non determinabile nella soluzione arseniosa alcalina: non è facile pensare a composti di questo genere senza fare ipotesi per ora troppo azzardate.

Diamo nella seguente tabella V i risultati ottenuti per quanto riguarda la decomposizione di cloruro sodico.

Notiamo prima di tutto che in queste esperienze si osservò anche più visibile e netta del solito la separazione di due fasi solide distinte nella massa fusa dopo la reazione; la soluzione del residuo avveniva con notevole difficoltà, la titolazione di alcali libero e di acido borico bene come al solito; dalle soluzioni del residuo cristallizzava borace.

Fu notato sempre abbondante sviluppo di cloro crescente con la temperatura dell'esperienza. Come si vede dai risultati una reazione avviene ed avviene con considerevole velocità: sembra iniziarsi a 500° col 5 % di cloruro sodico decomposto in 4 ore di riscaldamento: non c'è, come era prevedibile, apprezzabile perdita di acido borico (calcolato ma non presente come tale).

Notevole è il fatto che la decomposizione del cloruro sodico piventa anche in questo caso minore in atmosfera d'azoto (esp. 4ª) come già si era osservato per l'acido borico. La reazione non è certo molto semplice a spiegarsi e tanto meno semplice se essa subisce, come pare, una modificazione in atmosfera d'azoto: non ci sarebbe forse che ammettere che in presenza d'aria intervenisse anche l'azione dell'ossigeno secondo lo schema

$$2B_2O_3 + 2NaCl + {}^1/_2\, O_2 = Na_2B_4O_7 + Cl_2.$$

in atmosfera invece di gas inerte la reazione procederebbe con minore velocità non potendo formarsi il sale più semplice e stabile che è il borace; bisognerebbe ammettere in questo caso la formazione di qualche altro borato, il quale poi sarebbe idrolizzabile e titolabile in soluzione come al solito, trasformandosi anche probabilmente in borace in presenza d' acqua se si facesse cristallizzare. Con questi, sempre ipotetici, schemi di reazione si spiegherebbe bene lo sviluppo di cloro, la presenza di alcali titolabile nel residuo e la diminuita velocità di reazione in presenza d'azoto tanto nel caso in cui si parta da anidride, quanto in quello (tab. III) in cui si parta da acido borico perchè anche in questo caso a temperatura sufficientemente elevata interviene certamente in reazione l'anidride. Molto interessanti riuscirebbero dei confronti esattamente quantitativi tra le quantità di cloro svolte nel caso dell'acido e quelle svolte nel caso dell'anidride ma pur troppo, dato il recipiente adoperato e data la conseguente poca sicurezza o assoluta incertezza nei dati relativi al cloro, i confronti stessi nen si possono fare.

TABELLA V.

Esperienze con anidride borica.

(B_2O_3 = gr. 2,82 corrispondenti a gr. 5,00 di H_3BO_3 — NaCl = gr. 2.35)

Numero	Temperatura	Durata ore	Analisi del residuo			NaCl decomposto		OSSERVAZIONI
			H_3BO_3	NaOH	NaCl	gr.	%	
1	500	4	4,99	0,084	2.22	0,12	5.1	
2	600	»	4,9	0 18	2,06	0.26	11.06	
3	800	»	5 0	0.22	2,02	0,32	13,61	
4	»	»	5,0	0,12	2,16	0,17	7,23	in azoto
5	1150	»	4 8	0,53	1,39	0,77	32,76	

A nostra giustificazione circa agli inconvenienti portati dal recipiente di platino dobbiamo molto semplicemente dire che recipienti d'altre sostanze resistenti all'azione del cloro non si potevano adoperare perchè, a parte le difficoltà di costruzione, nè porcellana, nè quarzo si prestano ad esser sottoposti ad elevate temperature in presenza di acido borico e di borati alcalini. Non escludiamo in ogni modo di continuare alcune esperienze sull'argomento estendendole possibilmente alle reazioni tra qualche altra anidride, analoga alla borica ed il cloruro sodico e cercando con esperienze dirette di stabilire almeno approssimativamente la temperatura di trasformazione dell'acido piroborico in anidride ; la conoscenza di questa temperatura fornirebbe probabilmente la spiegazione di alcuni dei risultati, ancora poco chiari, ottenuti.

V

La reazione tra acido borico e solfato sodico

Abbiamo voluto studiare un po' da vicino anche la reazione tra acido borico e solfato sodico più che altro per controllare la verità e rilevare l'eventuale importanza di una notizia riportata soltanto nel trattato di Gmelin-Kraut [1] e di cui fu già fatto cenno

[1] Vol. II, p. I, pag. 417 (VII ediz.).

nel lavoro precedente, secondo la quale in Francia si otterrebbe borace assieme ad *acido solforico anidro* scaldando un miscuglio di solfato sodico secco e di acido borico. La notizia ci sembrava alludere ad una reazione di valore piuttosto sospetto perchè, indipendemente dalla convenienza d'usare il solfato sodico che in qualche caso può essere ammessa come possibile, saltano subito all'occhio due lati della reazione che sembrano un po' oscuri e che ci parvero degni di studio. La prima questione che si presenta è quella della velocità di reazione; data la piccola volatilità dell'acido solforico è facilmente prevedibile che esso non possa venir spostato dall'acido borico che molto lentamente ed a temperature molto elevate e se d'altra parte queste temperature sono realmente molto elevate, è anche subito pensabile una inevitabile e completa dissociazione dell'acido solforico in SO_3 ed H_2O, essendo noto che tale dissociazione è completa a 410°. ed inoltre ad una decomposizione ulteriore, per lo meno molto avanzata, in $SO_2 . O . H_2O$ decomposizione che. com'è noto, avviene facilmente in apparecchi roventi specialmente in presenza di sostanze porose; nel caso speciale la massa, in parte spugnosa ed in parte fusa. delle sostanze presenti poteva anche facilitare la decomposizione. Noi abbiamo eseguito con solfato sodico anidro tanto esperienze a secco quanto in presenza di vapore, adoperando i soliti dispositivi ed attenendoci per le proporzioni tra acido borico e solfato sodico a quelle dettate dall'equazione:

$$4H_2BO_4 + Na_2SO_4 = Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O$$

Notiamo subito come già quest'equazione, che è l'unica possibile, renda poco probabile per lo meno la semplicità della notizia riguardante l'industria francese; data l'equazione soprascritta, deriverebbe dalla reazione un acido solforico contenente circa il 40-50 % d'acqua e bisognerebbe pensare ad una ulteriore distillazione o ad una condensazione ad alta temperatura per ottenere un prodotto più concentrato. Per verificare il nostro dubbio circa allo svilnppo di anidride solforosa. raccogliemmo in alcune delle esperienze i prodotti volatili in soluzione titolata di iodio, la cui riduzione si determinava poi con una soluzione corrispondente di iposolfito.

La seguenta tabella VI dimostra che le nostre previsioni ed i nostri dubbi si verificano completamente: notiamo a proposito

della tabella stessa che i valori trovati per l'alcali titolabile nel residuo sono forse un pochino inferiori al vero, cioè ai valori corrispondenti realmente al limite raggiunto dalla reazione, perchè è possibile che sospendendo il riscaldamento e pur continuando le correnti d'aria o di vapore, qualche traccia piccolissima di acido solforico ancora presente abbia reagito col borato sottraendo quindi una traccia di alcali alla titolazione: non si può trattare però che di quantità minime e tali da non alterare affatto il complesso dei risultati ottenuti.

TABELLA VI.

Esperienze con solfato sodico

(H_3BO_3 = gr. 5 ; Na_2SO_4 = gr. 2,86) in corrente di aria secca.

Numero	Temperatura	Durata ora	Analisi del residuo		H_3BO_3 volatilizzato		$NaSO_4$ decomposto		SO_2 libera svolta		OSSERVAZIONI
			H_3BO_3	NaOH	gr.	%	gr.	%	gr.	% (1)	
1	400	4	4,90	0 004	0,10	2	0,007	0 2	—	—	(1) Il % è relativo al Na_2SO_4 decomposto.
2	500	»	—	0,04	—	—	0,07	2,4	0.01	31.7	
3	600	»	4 77	0,23	0.23	4 6	0,41	14.3	—	—	
4	700	»	—	0 29	—	—	0,51	17.8	0 10	43 4	
5	800	»	4 72	0,34	0,28	5.6	0,60	21.0	—	—	
6	1000	»	4,50	0.42	0,50	10,0	0 75	26 2	—	—	
7	1200	»	4,28	0,96	0.72	14,4	1.70	59.4	0.61	80.2	
8	»	2	4,50	0,74	0,50	10,0	1.31	45.8	0,53	89.8	

in corrente di vapore

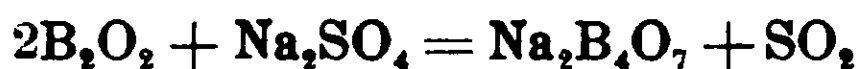
Numero	Temperatura	Durata ora	H_3BO_3	NaOH	gr.	%	gr.	%	gr.	% (1)	OSSERVAZIONI
1	400	4	—	0,04	—	—	0,07	2.4	0,01	31,7	
2	800	2	—	1.38	—	—	0,67	23.4	0.11	36.6	
3	1200	4	—	1.38	—	—	2,45	85 7	0.98	89,1	

con anidride borica a secco

(B_2O_3 = gr. 2,82 ; Na_2SO_4 = gr. 2,86).

Numero	Temperatura	Durata ora	H_3BO_3	NaOH	gr.	%	gr.	%	gr.	% (1)	OSSERVAZIONI
1	1150	2	—	0,62	—	—	1.10	38,50	0,37	74,7	

Per quanto riguarda la velocità di reazione, si vede facilmente ch'essa è assai minore che per il cloruro sodico; in 4 ore a 1200° si decompongono a secco soltanto il 59 % del solfato presente, ossia si forma il 59 % del borato formabile, mentre nelle stesse condizioni col cloruro sodico se ne forma il 75 %: la reazione viene anche in questo caso notevolmente accelerata in corrente di vapore potendosi ottenere allora, a parità di condizioni, una decomposizione quasi completa (se si tien conto dell'acido borico che distilla prima di poter partecipare alla reazione); notevole il fatto che per il solfato sodico la reazione a secco comincia praticamente appena a 500° cioè ad una temperatura a cui l'acido piroborico forse non esiste più ed è già trasformato in anidride; in questo caso però anche la reazione con l'anidride è abbastanza facilmente spiegabile potendosi ammettere come assai probabile lo schema:

$$2B_2O_3 + Na_2SO_4 = Na_2B_4O_7 + SO_3$$

L'esperienza fatta riscaldando per due ore il miscuglio di solfato e di anidride dimostra infatti che questa reagisce all'incirca con la stessa velocità che l'acido; questo potrebbe dimostrare prima di tutto che è necessario arrivare alla fissità dell'anidride per spostare l'acido solforico e nello stesso tempo potrebbe dare una prova che soltanto intorno a 500° avviene la trasformazione dell'acido piroborico in anidride. Se però è l'anidride quella che veramente reagisce diventerebee in questo caso meno semplice del solito la spiegazione della funzione acceleratrice del vapore; meno semplice però più in apparenza che in realtà perchè al vapore rimarrebbe sempre l'importante funzione, che compie certamente anche per l'HCl nel caso del cloruro sodico, di asportatore dell'SO_3 o dell'SO_2, prodotti che qualora rimangano in parte nel recipiente di reazione, tendono certamente ad invertire la reazione fondamentale diminuendone quindi praticamente la velocità. Per quanto riguarda poi la formazione e l'ottenimento di acido solforico, le esperienze nostre non hanno bisogno di commenti; alle temperature e nelle condizioni in cui la reazione si compie bene dal punto di vista della formazione di borace, l'acido solforico si decompone quasi totalmente dando anidride solforosa; certamente da questo punto di vista i risultati non sono confortanti!

* * *

Quantunque per lo scopo principale al quale queste ricerche sulla preparazione tecnica del borace miravano, le ricerche stesse si possano considerare completate, pure non è nostra intenzione di abbandonare ancora l'argomento.

La reazione fondamentale tra acido borico e cloruro sodico merita ancora di essere provata tecnicamente per decidere del suo vero valore per l'industria del borace in confronto con altri metodi di preparazione di questo salo, non volendo dare un giudizio definitivo basato su sole esperienze di laboratorio. Certo per prove tecniche la via da seguire è ora dalle nostre esperienze perfettamente delineata e desidereremmo presto di poter utilizzare in questo senso le esperienze stesse. Inoltre restano sempre alcuni punti interessanti da chiarire nella reazione tra anidride borica e cloruro sodico sulla quale insisteremo ancora un poco nonostante le difficoltà sperimentali che rendono incerto l'esito finale.

Pisa-Palermo, 1909-910.

Sul comportamento di alcuni iodoacidi alifatici nell'organismo.

Nota di G. PONZIO.

(Giunta il 30 gennaio 1911).

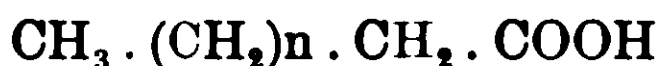
Per evitare il iodismo si consiglia da alcuni anni il sale di calcio dell'acido iodobeenico $(C_{22}H_{42}IO_2)_2Ca$ posto in commercio sotto il nome di *saiodina*. L'impiego, attualmente molto diffuso, di questo nuovo medicamento mi ha indotto a riprendere lo studio dei iodoacidi da me descritti in alcune Note precedenti [1] parendomi non privo di interesse il determinare l'influenza che la posizione dell'alogeno nella molecola degli acidi grassi esercita sul loro comportamento nell'organismo.

Mi sono quindi proposto di fare il confronto fra l'azione terapeutica dei sali di calcio dei miei iodoacidi aventi il iodio in posizione 2 rispetto al carbossile

(1) Gazz. Chim. *34*, II, 77 (1904) e *35*, II, 132 e 569 (1905).

$$CH_3 . (CH_2)n . CHI . COOH$$

che io ho preparato partendo dagli acidi saturi

$$CH_3 . (CH_2)n . CH_2 . COOH$$

con quella dei sali di calcio dei iodoacidi

$$CH_3 . (CH_2)n . CHI . CH_2 . (CH_2)m . COOH$$

che si ottengono dagli acidi non saturi della serie oleica

$$CH_3 . (CH_2)n . CH : CH . (CH_2)m . COOH.$$

Fra questi ultimi avevo scelte l'acido oleico ordinario

$$CH_3 . (CH_2)_7 . CH : CH . (CH_2)_7 . COOH$$

e l'acido erucico

$$CH_3 . (CH_2)_7 . CH : CH . (CH_2)_{11} . COOH$$

perchè addizionando ad essi una molecola di acido iodidrico, ed ammettendo la regola generale secondo la quale l'alogeno si fissa nella posizione più lontana dal carbossile, si dovrebbero ottenere rispettivamente l'acido 10-iodostearico

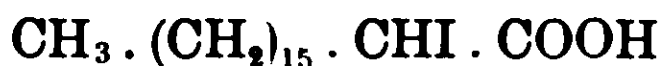
$$CH_3 . (CH_2)_7 . CHI . (CH_2)_8 . COOH$$

e l'acido 14-iodobeenico

$$CH_3 . (CH_2)_7 . CHI . (CH_2)_{12} . COOH$$

già descritti nella letteratura chimica.

Ma, mentre sulla costituzione dell'acido 2-iodostearico

$$CH_3 . (CH_2)_{15} . CHI . COOH$$

da me preparato (loc. cit.) non esiste alcun dubbio, un recente lavoro di Arnaud e Posternak [1] mi ha portato alla conclusione che il prodotto il quale si ottiene per addizione di una molecola di acido iodidrico all'acido oleico ordinario è una miscela degli acidi 10 e 9-iodostearico

$$CH_3 . (CH_2)_7 . CHI . (CH_2)_8 . COOH$$
$$CH_3 . (CH_2)_8 . CHI . (CH_2)_7 . COOH.$$

Quindi non mi fu più possibile di servirmi del sale di calcio di questo prodotto come termine di confronto nell'azione tera-

[1] Comptes Rendus *150*, 1525 (1910).

peutica, e, per la stessa ragione, neppure della *saiodina* che, secondo il brevetto tedesco (D. R. P., Kl. 12, N. 187822) è il sale di calcio del prodotto ottenuto per azione dell'acido iodidrico sull'acido erucico.

Mi sono perciò limitato a studiare il comportamento dell'organismo degli acidi 2-iodopalmitico $CH_3 . (CH_2)_{13} . CHI . COOH$ e 2-iodostearico $CH_3 . (CH_2)_{15} . CHI . COOH$ e ne ho preparato a tale scopo, oltre ai sali di calcio, anche le amidi, le quali si ottengono facilmente dalle 2-bromoamidi corrispondenti per azione del ioduro potassico in soluzione alcoolica

$$CH_3 . (CH_2)n . CHBr . CONH_2 \xrightarrow{KI} CH_3 . (CH_2)n . CHI . CONH_2$$

precisamente colla stessa reazione che mi aveva servito a preparare i iodoacidi dai bromoacidi.

Dalle esperienze del Dott. Prof. G. Satta, libero docente di Chimica Patologica (le quali verranno pubblicate per esteso in altro periodico) risulta che mentre i sali di calcio son ben tollerati e vengono assorbiti con eliminazione del iodio per le urine, le amidi, contrariamente a quanto si poteva prevedere, attraversano il tubo gastro-enterico senza decomporsi e sono emesse colle feci.

Credo però di aver trovato il modo di risolvere il problema che mi ero inizialmente proposto coi tre iododerivati di un altro acido grasso, dei quali la costituzione è indubbia: ma su questo argomento riferirò in una prossima Nota.

Acido 2-iodopalmitico $CH_3 . (CH_2)_{13} . CHI . COOH$

La preparazione di questo acido si effettua con buon rendimento trasformando dapprima [1] l'acido palmitico in acido 2-bromopalmitico $CH_3 . (CH_2)_{13} . CHBr . COOH$, con bromo e fosforo rosso, e quindi sostituendo il bromo col iodio mediante il ioduro potassico in soluzione alcoolica. L'acido 2-iodopalmitico $CH_3 . (CH_2)_{13} . CHI . COOH$ così ottenuto cristallizza dalla ligroina in laminette splendenti, fusibili a 57°, ed è stabile anche alla luce.

[1] Gazz. Chim. *35*, II, 132 (1905).

2-iodopalmitato di calcio $[CH_3 . (CH_2)_{13} . CHI . COO]_2Ca$

Si prepara dall'acido passando dal sale di ammonio e costituisce una polvere amorfa, bianca, insolubile nell'acqua e nell'alcool, stabile. Per l'analisi fu seccato nel vuoto.

I. Gr. 0,9320 di sostanza fornirono gr. 0,1646 di solfato di calcio.

II. G. 0,2050 di sostanza fornirono gr. 0,1192 di ioduro di argento.

Cioè su 100 parti:

Calcolato per $(C_{16}H_{30}IO_2)_2Ca$: Calcio 4,98 : Iodio 31,67;

Trovato : Calcio 5,20 : Iodio 31,41.

La scomposizione del sale nell'organismo non avviene subito dopo l'ingestione, ma comincia ad essere evidente al 2° giorno, poi cresce, ed al 7°, 8° giorno non si riscontra più iodio nelle urine.

2-iodopalmitamide $CH_3 . (CH_2)_{13} . CHI . CONH_2$.

Si forma scaldando leggermente l'acido 2-iodopalmitico colla quantità teorica di pentacloruro di fosforo e versando a poco a poco il cloruro acido così ottenuto in ammoniaca concentrata.

Cristallizza dall'alcool in larghe lamine splendenti fusibili a 108°, stabili.

1. Gr. 0,2898 di sostanza fornirono cc. 8,5 di azoto (Ho = 731,696 t = 11°), ossia gr. 0,009800.

II. Gr. 2100 di sostanza fornirono gr. 0,1300 di ioduro di argento.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{16}H_{32}NIO$: Azoto 3,67 : Iodio 33,33;

Trovato : Azoto 3,38 : Iodio 33,45.

E' discretamente solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool; più solubile nel benzolo e nel cloroformio, poco solubile nell'etere, quasi insolubile nella ligroina.

Lo stesso composto l'ho pure ottenuto partendo dalla *2-bromopalmitamide* $CH_3 . (CH_2)_{13} . CHBr . CONH_2$. Questa, non ancora descritta, l'ho preparata partendo dall'acido 2-bromopalmitico $CH_3 . (CH_2)_{13} . CHBr . COOH$, trasformandolo, mediante pentacloruro di fosforo, nel cloruro acido, e facendo poi agire su questo l'ammoniaca concentrata.

Cristallizzata dall'alcool si presenta in laminette bianche fusibili a 85°.

I. Or. 0,2167 di sostanza fornirono cc. 8 di azoto ($H_0 = 725,362$; $t = 14^0$) ossia gr. 0,009130.

II. Gr. 0,2225 di sostanza fornirono gr. 0,1265 di bromuro di argento. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{16}H_{32}BrNO$: azoto 4,19; bromo 23,96.

Trovato: azoto 4,15; bromo 24,07.

E' discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool e nel benzolo; discretamente solubile in etere; quasi insolubile in ligroina.

Riscaldata per qualche ora in apparecchio a ricadere con un peso metà di ioduro potassico in soluzione al 5 % in alcool a 96° si lascia sostituire completamente il bromo col iodio

$$CH_3 . (CH_2)_{13} . CHBr . CONH_2 \xrightarrow{KI} CH_3 . (CH_2)_{13} . CHI . CONH_2$$

e si trasforma nella 2-iodopalmitamide la quale, cristalizzata dall'aicool, si presenta in larghe lamine fusibili a 108°, identiche con quelle ottenute direttamente dall'acido 2-iodopalmitico.

Gr. 0,2696 di sostanza fornirono gr. 0,1666 di ioduro di argento. Cioè su cento parti:

Trovato: iodio 33,36; calcolato per $C_{16}H_{32}NIO$: iodo 33,33.

La 2-iodopalmitamide $CH_3.(CH_2)_{13} . CHI . CONH_2$ introdotta nell'organismo non viene assorbita che in traccee: la reazione del iodo, sia inorganico che organico, nelle urine, o è debolissima o è negativa. Invece il iodio si ritrova quasi tutto (90 %) nelle feci.

Acido 2-iodostearico $CH_3 . (CH_2)_{15} . CHI . COOH$.

La preparazione dell'acido 2-iodostearico è identica a quella dell'acido 2-iodopalmitico. Si parte dall'acido stearico, lo si trasforma dapprimà, mediante fosforo rosso e bromo, in acido 2-bromostearico $CH_3 . (CH_2)_{15} . CHBr . COOH$ e quindi si sostituisce il bromo col iodio facendovi agire il ioduro potassico in soluzione alcoolica [1]. L'acido 2-iodostearico $CH_3 . (CH_2)_{15} . CHI COOH$ così ottenuto cristallizza dall'alcool o dagli eteri di petrolio in lamine bianche splendenti, fusibili a 66° ed è stabile alla luce.

(1) Gazz. Chim. *34*, II. 77 (1904).

2-iodostearato di calcio $[CH_3 . (CH_2)_{15} . CHI . COO]_2Ca$.

Si ottiene nel miglior modo neutralizzando la soluzione alcoolica dell'acido 2-iodostearico con idrato potassico, diluendo con acqua ed aggiungendo la quantità calcolata di acetato di calcio sciolto nell'acqua. Costituisce una polvere bianca, amorfa, insolubile nell'acqua e nell'alcool, stabile. Per l'analisi fu seccato instufa a 40°.

I. Gr. 0,2346 di sostanza fornirono gr. 0,1270 di ioduro di argento.

II. Gr. 0,5083 di sostanza fornirono gr. 0,0772 di solfato di calcio. Cioè su cento parti:

Calcolato per $(C_{18}H_{34}IO_2)_2Ca$: iodio 29,60; calcio 4,64.

Trovato: iodio 29,26; calcio 4,47.

Il suo comportamento nel'organismo è perfettamente analogo a quello del 2-iodopalmitato di calcio.

2-iodostearamide $CH_3 . (CH_2)_{15} . CHI . CONH_2$.

Si prepara scaldando leggermente l'acido 2-iodostearico colla quantità teorica di pentacloruro di fosforo e versando a poco a poco il cloruro acido così ottenuto in ammoniaca concentrata. Cristallizzata dall'alcool si presenta in larghe lamine splendenti, fusibili a 112°.

I. Gr. 0,5100 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto (H_0 = 728,587; t = 12°), ossia gr. 0,016786.

II. Gr. 0,2089 di sostanza fornirono gr. 0,1195 di ioduro di argento. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{36}NIO$: azoto 3,42; iodio 31,05.

Trovato: azoto 3,29; iodio 30,98.

E' poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool; discretamente a caldo e meno a freddo nel benzolo e nel cloroformio: quasi insolubile nell'etere e nella ligroina.

Lo stesso composto l'ho pure preparato partendo dalla *2-bromostearamide* $CH_3 . (CH_2)_{15} . CHBr.CONH_2$. Questa. non ancora descritta nella letteratura chimica, si ottiene dall'acido 2-bromostearico $CH_3 . (CH_2)_{15} . CHBr . COOH$, trasformandolo, mediante pentacloruro di fosforo, nel cloruro acido e facendovi poi agire l'ammoniaca concentrata.

Cristallizzata dall'alcool si presenta in laminette bianche fusibili a 91°.

I. Gr. 0,2189 di sostanza fornirono cc. 7 di azoto ($H_0 = 733.815$; $t = 10^0$), ossia gr. 0,008092.

II. Gr. 0.3678 di sostanza fornirono gr. 0,1900 di bromuro di argento: Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{36}NBrO$: azoto 3,86; bromo 22,09.

Trovato: azoto 3,70; bromo 21,98.

E' discretamente solubile e caldo e poco a freddo nell'alcool e nel benzolo; più solubile nel cloroformio; quasi insolubile nell'etere e nella ligroina.

Riscaldata per qualche ora in apparecchio a ricadere con un peso metà di ioduro potassico in soluzione al 5 $^0/_0$ in alcool a 96^0 si lascia sostituire completamente il bromo col iodio.

$$CH_3 . (CH_2)_{15} . CHBr . CONH_2 \xrightarrow{KI} CH_3 . (CH_2)_{15} . CHI . CONH_2$$

e si trasforma nella 2-iodostearamide, la quale, cristallizzata dall'alcool si presenta in larghe lamine fusibili a 112^0 ed identiche con quelle ottenute direttamente dall'acido 2-iodostearico.

Gr. 0.1602 di sostanza fornirono gr. 0,0910 di ioduro di argento. Cioè su certo parti:

Trovato: iodio 30,71; calcolato per $C_{18}H_{36}NIO$: iodio 31,05.

La 2-iodostearamide $CH_3 . (CH_2)_{15} . CHI . CONH_2$ si comporta nell'organismo in modo perfettamante analogo alla 2-iodopalmitamide.

Sassari. Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della R. Università, gennaio 1911.

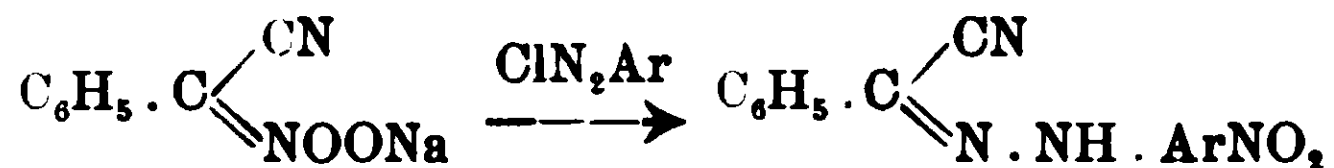
Trasformazione di nitroaldeidi in cianaldeidi.

Nota di G. PONZIO.

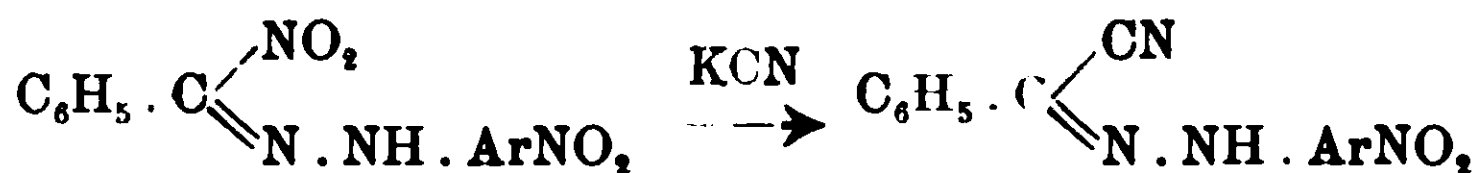
(*Giunta il 16 febbraio 1911*).

Ho già descritto in una Nota precedente [1] un metodo di preparazione dei nitroidrazoni della fenilcianformaldeide il quale consiste nell'azione dei sali di diazonio sul sale sodico del fenilcianisonitrometano (sale sodico del fenilisonitroacetonitrile)

[1] Gazz. Chim. *39*, II, 546 (1909).

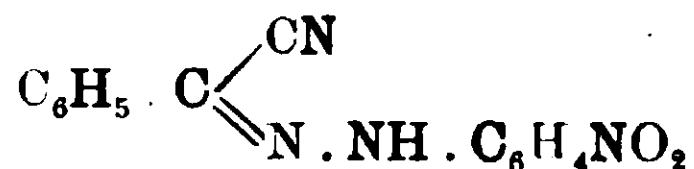
$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown NOONa\end{matrix} \xrightarrow{ClN_2Ar} C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown N . NH . ArNO_2\end{matrix}$$

Siccome però l'idrazone è il prodotto di una trasposizione intramolecolare di un composto intermedio non stabile, e siccome il nitrogruppo staccandosi dall'atomo di carbonio alifatico e passando al nucleo benzolico va di preferenza ad occupare la posizione para, così colla reazione sopracitata si ottengono con buon rendimento soltanto i p-nitroidrazoni.

Rendo ora conto di alcune esperienze le quali mi hanno permesso di stabilire un nuovo metodo di preparazione degli idrazoni della fenilcianformaldeide, col nitrogruppo in qualsiasi posizione. Consiste nel far agire il cianuro potassico sui nitroidrazoni della fenilnitroformaldeide

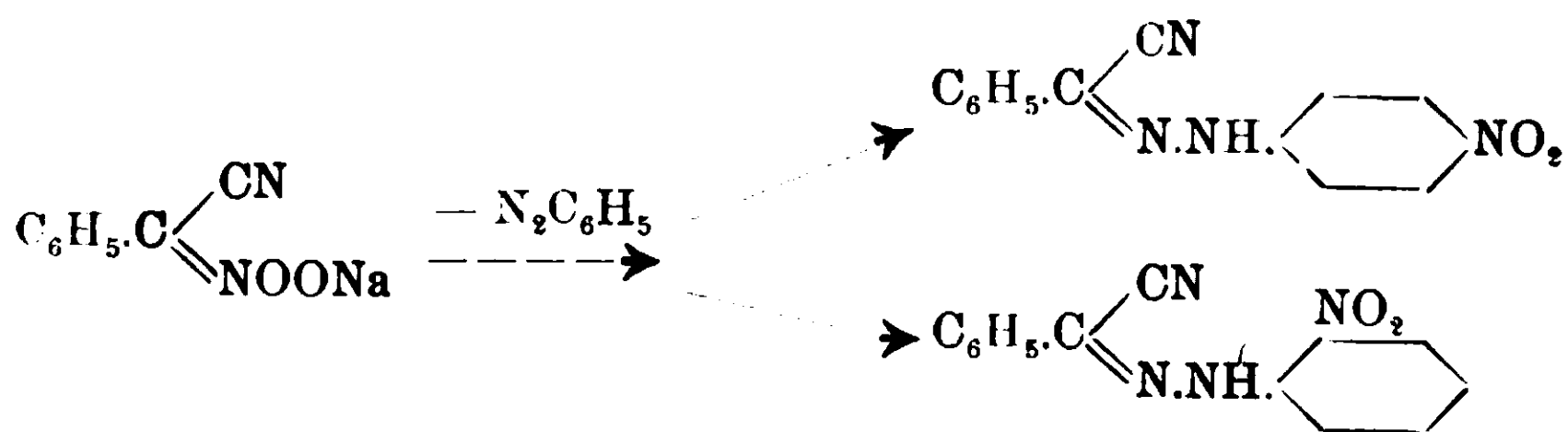
$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown N . NH . ArNO_2\end{matrix} \xrightarrow{KCN} C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown N . NH . ArNO_2\end{matrix}$$

ed è una conseguenza della *sostituibilità* del nitrogruppo legato all'atomo di carbonio alifatico, il quale, oome ho già dimostrato in altre mie Note [1], può esser sostituito sia col gruppo NH_2 che col gruppo NHC_6H_5, e, oome ho trovato ora, anche col gruppo CN.

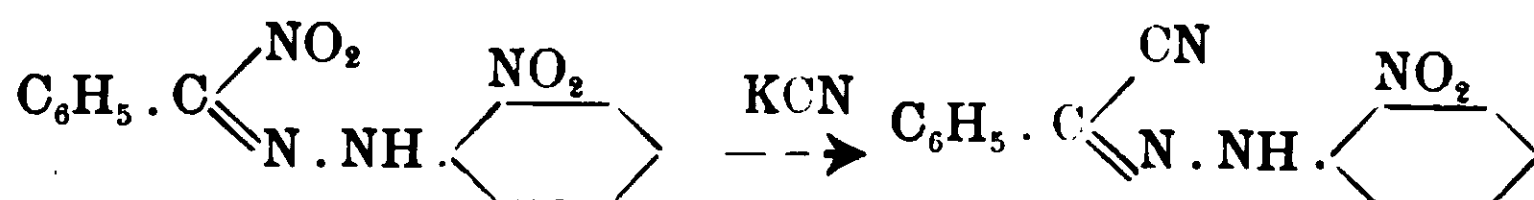
Questo nuovo metodo di preparazione è un po' più lungo del precedente, ma offre il vantaggio di permettere di arrivare a composti orto- e meta-sostituiti che non si potrebbero ottenere per altra via.

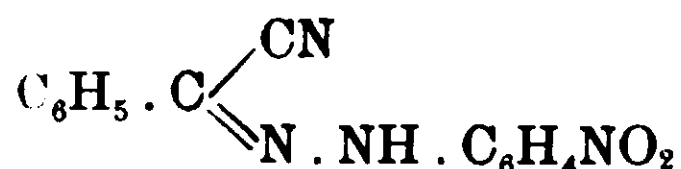
o-nitrofenilidrazone della fenilcianformaldeide

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown N . NH . C_6H_4NO_2\end{matrix}$$

Questo composto fu già da me isolato, però in piccola quantità, dal prodotto di isomerizzazione che risulta trattando il sale sodico del fenilcianisonitrometano con acetato di fenildiazonio, isomerizzazione che dà origine in prevalenza al p-nitroidrazone [2]

[1] Gazz. Chim. *40*. I, 77, 312 e II, 153 (1910).
[2] Gazz. Chim. *39*, II, 550 (1909).

$$C_6H_5.C\begin{matrix}CN\\NOONa\end{matrix} \xrightarrow{-N_2C_6H_5} \begin{cases} C_6H_5.C\begin{matrix}CN\\N.NH.C_6H_4.NO_2\ (p)\end{matrix} \\ C_6H_5.C\begin{matrix}CN\\N.NH.C_6H_4.NO_2\ (o)\end{matrix} \end{cases}$$

Si forma invece, esclusivamente, trattando l'o-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide con cianuro potassico

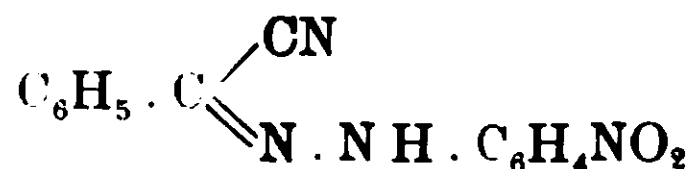
$$C_6H_5 . C\begin{matrix}NO_2\\N . NH . C_6H_4NO_2\ (o)\end{matrix} \xrightarrow{KCN} C_6H_5 . C\begin{matrix}CN\\N . NH . C_6H_4NO_2\ (o)\end{matrix}$$

A tale scopo si scioglie in pochissima acqua un piccolo eccesso di cianuro potassico, si aggiunge la soluzione alcoolica dell'o-nitroidrazone e si riscalda per due ore in apparecchio a ricadere. Si versa quindi il liquido alcalino, intensamente colorato in rosso-bruno, in acqua e si acidifica con acido solforico diluito. Il precipitato fioccoso, giallo-ranciato, cristallizzato dall'acetone fornisce aghi appiattili rosso-ranciati, fusibili a 187°, i quali costituiscono l'*o-nitrofenilidrazone della fenilcianformaldeide*

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}CN\\N . NH . C_6H_4NO_2\end{matrix}$$

già da me descritto (loc. cit.).

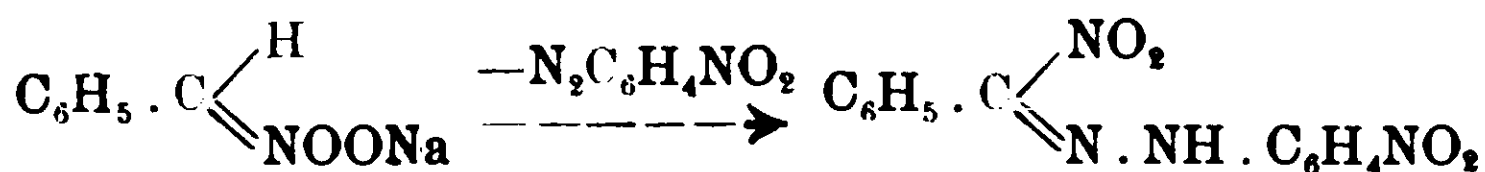
Gr. 0.0937 di sostanza fornirono cc. 16,4 di azoto ($H_0 = 737,73$ $t = 10°$), ossia gr. 0,019404. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{10}N_4O_2$: azoto 21,05; trovato: azoto 20.70.

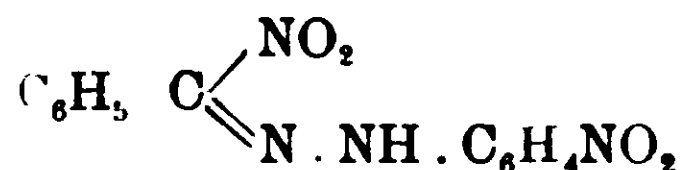
m-nitrofenilidrazone della fenilcianformaldeide

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}CN\\N . NH . C_6H_4NO_2\end{matrix}$$

Questo composto è precisamente uno di quelli che non si possono ottenere direttamente dal sale sodico del fenilcianisonitrometano, perchè, come ho già detto, il nitrogruppo di questo tende di andare preferibilmente nella posizione para del diazonio col quale lo si fa reagire, e, quando questa è occupata, nella posizione orto.

Perciò ho dovuto preparare dapprima il *m-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide* $C_6H_5 . C\begin{smallmatrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow N . NH . C_6H_4NO_2 \end{smallmatrix}$ non ancora conosciuto, ma al quale si arriva facilmente trattando con solfato di m-nitrofenildiazonio il sale sodico del fenilmononitrometano

$$C_6H_5 . C\begin{smallmatrix} \nearrow H \\ \searrow NOONa \end{smallmatrix} \xrightarrow{-N_2C_6H_4NO_2} C_6H_5 . C\begin{smallmatrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow N . NH . C_6H_4NO_2 \end{smallmatrix}$$

A tale scopo si scioglie il fenilmononitrometano in alcool, si aggiunge la quantità teorica di idrato sodico molto diluito e si fa gocciolare in una soluzione, pure molto diluita e ben raffreddata, di solfato di m-nitrofenildiazonio (preparato diazotando la m-nitroanilina) previamente addizionato di un eccesso di acetato sodico cristallizzato.

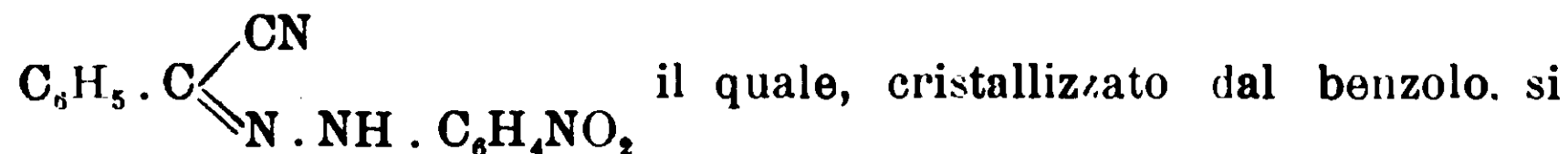
Il *m-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide*

$$C_6H_5 \; C\begin{smallmatrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow N . NH . C_6H_4NO_2 \end{smallmatrix}$$

si separa subito, con rendimento teorico, in fiocchi gialli, i quali raccolti e cristallizzati da una miscela di alcool e cloroformio, forniscono prismetti rosso-mattone fusibili a 132° con decomposizione.

Gr 0,0882 di sostanza fornirono cc. 14,6 di azoto ($H_0 = 749,851$; $t. = 10°$), ossia gr. 0,017301. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_{10}N_4O_4$: azoto 19.58; trovato: azoto 19,61.

E' solubile a freddo nel cloroformio, discretamente a caldo e meno a freddo nel benzolo; poco solubile nell'alcool a caldo e pochissimo a freddo; quasi insolubile nell'etere e nella ligroina.

Trattato, come nel caso precedente, con cianuro potassico si trasforma nel *m-nitrofenilidrazone della fenilcianformaldeide* $C_6H_5 . C\begin{smallmatrix} \nearrow CN \\ \searrow N . NH . C_6H_4NO_2 \end{smallmatrix}$ il quale, cristallizzato dal benzolo, si presenta in prismetti gialli fusibili a 197° 98°.

Gr. 0,0791 di sostanza fornirono cc. 13,8 di azoto ($H_4 = 743,557$; $t = 10°$) ossia gr. 0,016236. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{10}N_4O_2$: azoto 21,05; trovato: azoto 20,73.

E' pochissimo solubile nell'alcool; discretamente solubile a caldo e poco a freddo nel benzolo, quasi insolubile in etere e insolubile in ligroina.

Si scioglie negli alcali previa aggiunta di una goccia di alcool, con colorazione gialla.

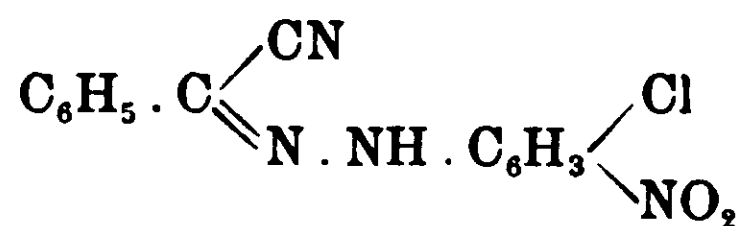
p-nitrofenilidrazone della fenilcianformaldeide.

$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NH . C_6H_4NO_2 \end{matrix}$. Si prepara in modo analogo dal p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide $C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NH . C_6H_4NO_2 \end{matrix}$ e cianuro potassico. Cristallizzato dal cloroformio fornisce laminette gialle, fusibili a 208°-209, identiche con quelle già da me ottenute come prodotto principale dell'azione dell'acetato di fenildiazonio sul sale sodico del fenilcianisonitrometano ([1]).

G. 0,1105 di sostanza fornirono cc. 20 di azoto ($H_0 = 744,557$; $t = 12°$), ossia gr. 0,023468. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{10}N_4O_2$: azoto 21,05; trovato: azoto 21,23.

o-cloro-p-nitrofenilidrazone della fenilcianformaldeide.

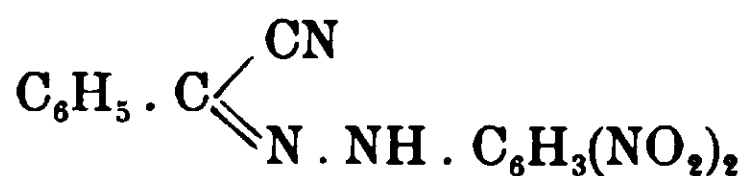
$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NH . C_6H_3 \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} \end{matrix}$$

Si forma per azione del cianuro potassico sull'o-cloro-p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide $C_6H_5.C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NH\, C_6H_3 \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} \end{matrix}$ e cristallizzato dall'acetone si presenta in lunghi aghi gialli fusibili a 182°, identici con quelli ottenuti trattando il sale sodico del fenilcianisonitrometano con acetato di o-clorofenildiazonio ([2]).

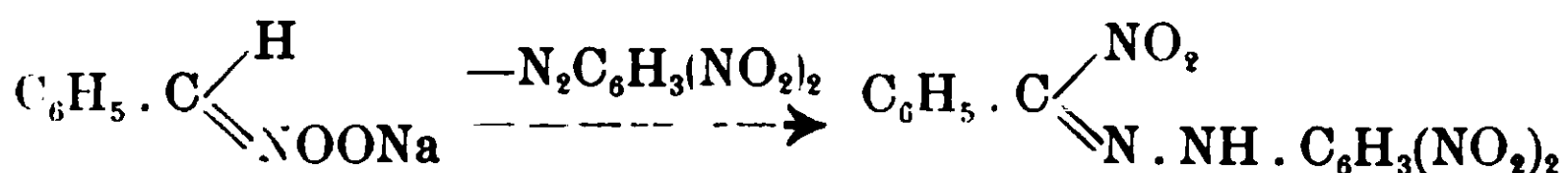
Gr. 0,3345 di sostanza fornirono gr. 0,1605 di cloruro di argento. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_9N_4O_2Cl$: cloro 11,80; trovato: cloro 11,87.

([1]) Gazz. Chim. *39*, II, 550 (1909).
([2]) Gazz. Chim. *39*, II, 554 (1909).

o-p-dinitrofenilidrazone della fenilcianformaldeide.

$$C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NH . C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}$$

Per ottenere questo composto colla reazione sopra descritta ho dovuto preparare prima l'*o-p-dinitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide* $C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NH . C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}$ non ancora conosciuto. A tale scopo ho diazotato la 1, 2, 4-dinitroanilina sciolta in acido solforico concentrato, ed ho fatto agire, in presenza di acetato sodico e in soluzione molto diluita e ben raffreddata, il solfato di o-p-dinitrofenildiazonio così ottenuto, sul sale sodico del fenilmononitrometano

$$C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown\!\!\diagdown NOONa \end{matrix} \xrightarrow{-N_2C_6H_3(NO_2)_2} C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NH . C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}$$

Il precipitato giallo bruno, cristallizzato da una miscela di cloroformio e di alcool, mi fornì in tal modo l'*o-p-dinitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide* $C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NH . C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}$, in splendidi aghi appiattiti, giallo-bruni, fusibili a 152° con decomposizione.

Gr. 0,0816 di sostanza fornirono cc. 15,5 di azoto (Ho=737,492 t=21°), ossia gr. 0,017269. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_9N_5O_6$: azoto 21,14; trovato: azoto 21,16.

E' solubile in acetone; discretamente solubile a caldo e meno a freddo in cloroformio e benzolo; quasi insolubile in alcool; insolubile in ligroina.

Da questo composto son passato all'*o-p-dinitrofenilidrazone della fenilcianformaldeide* $C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NH . C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}$ mediante il cianuro potassico, operando come nei casi precedenti ed ho ottenuto un prodotto che, cristallizzato dall'acetone, si presenta in prismi rosso-bruni fusibili a 246°, ed identici con quelli che avevo già ottenuto trattando il sale sodico del fenilcianisonitro-

metano sia con solfato di o-nitro- che con solfato di p-nitrofenil-oiazonio [1].

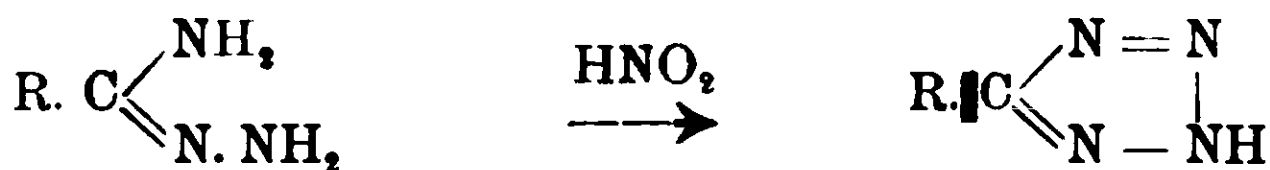
Sassari. Istituto di Chimica Farmaceutica e tossicologica della R. Università. Febbraio 1911.

Azione dell'acido nitroso sulle idrazidine sostituite.

Nota di G. PONZIO e C. GASTALDI.

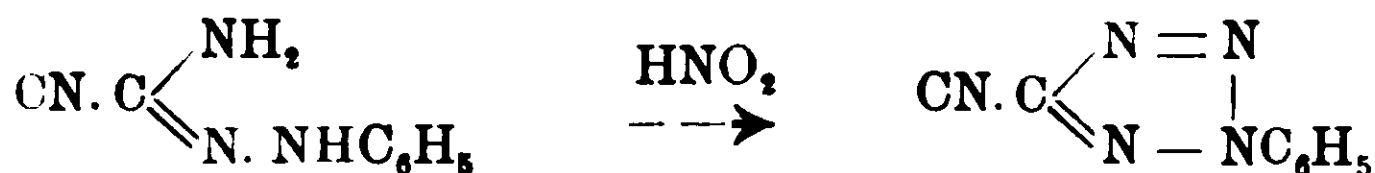
(Giunta il 19 luglio 1911).

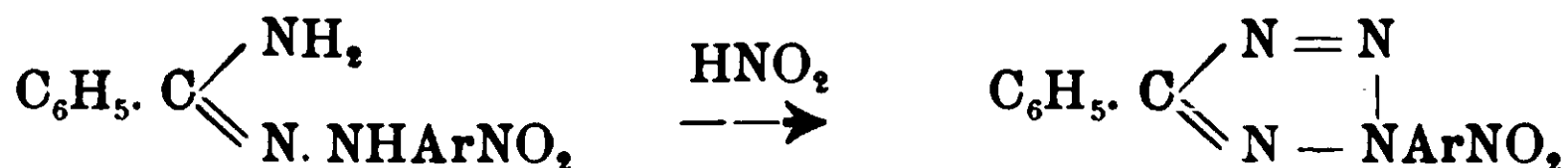
Uno dei metodi di preparazione dei tetrazoli consiste nell'azione dell'acido nitroso sulle idrazidine

$$R.C\begin{cases} NH_2 \\ N.NH_2 \end{cases} \xrightarrow{HNO_2} R.C\begin{cases} N = N \\ N - NH \end{cases}$$

Questa reazione fu applicata sia alla benzenilidrazidina, dalla quale Pinner [2] ebbe il feniltetrazolo

$$C_6H_5.C\begin{cases} NH_2 \\ N.NH_2 \end{cases} \xrightarrow{HNO_2} C_6H_5.C\begin{cases} N = N \\ N - NH \end{cases}$$

che al cianamidrazone, dal quale Bladin [3] ebbe il cianfeniltetrazolo

$$CN.C\begin{cases} NH_2 \\ N.NHC_6H_5 \end{cases} \xrightarrow{HNO_2} CN.C\begin{cases} N = N \\ N - NC_6H_5 \end{cases}$$

Si poteva perciò ritenere che anche la idrazidine sostituite $C_6H_5.C\begin{cases} NH_2 \\ N.NHArNO_2 \end{cases}$ (ottenute da uno di noi [4] per azione dell'ammoniaca sui nitroidrazoni della fenilnitroformaldeide) avrebbero dovuto dare coll'acido nitroso i corrispondenti tetrazoli

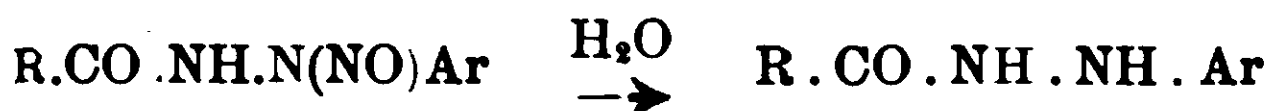
$$C_6H_5.C\begin{cases} NH_2 \\ N.NHArNO_2 \end{cases} \xrightarrow{HNO_2} C_6H_5.C\begin{cases} N = N \\ N - NArNO_2 \end{cases}$$

(1) Gazz. Chim. *39*, II, 536 (1909).
(2) Annalen, *247*, 248.
(3) Berichte, *18*, 1549.
(4) Gazz. Chim. *40*, I, 77 e 312.

Invece con queste idrazidine la reazione procede in modo affatto diverso, ed in realtà, facendo agire p. es. l'acido nitroso sulla benzen l-p-nitrofenilidrazidina $C_6H_5C\begin{cases}NH_2\\N.NHC_6H_4NO_2\end{cases}$ si forma la benzenil-p-nitrofenilnitrosoidrazidina $C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\N.N(NO)C_6H_4NO_2\end{cases}$ cioè l'idrogeno imidico vien sostituito dal gruppo NO, secondo una reazione comune a molti composti contenenti l'aggruppamento $=$ N.NHAr.

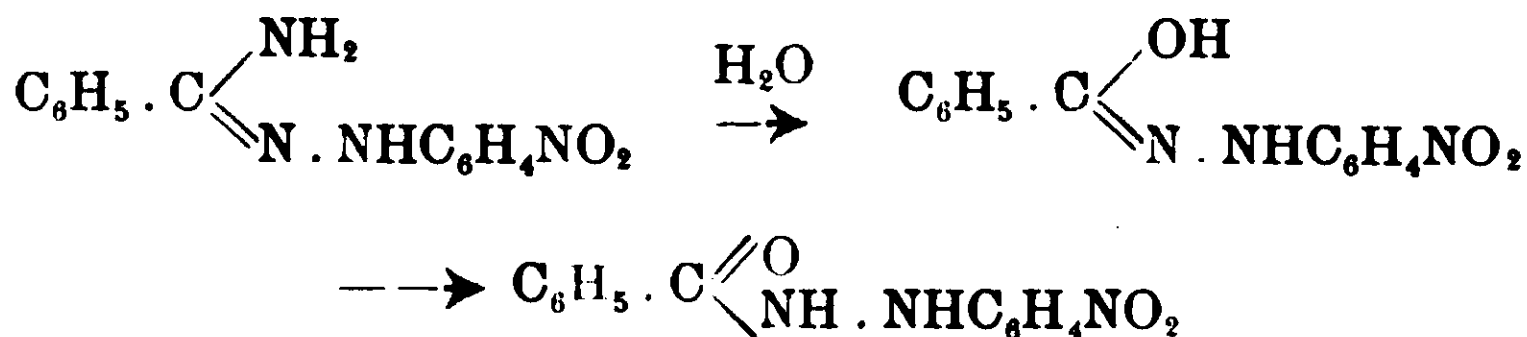
Infatti il prodotto che noi abbiamo ottenuto è insolubile negli idrati alcalini e per azione dell'acqua dà una miscela di benzenil-p-nitrofenilidrazidina $C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\N.NHC_6H_4NO_2\end{cases}$ e di benzoil-p-nitrofenilidrazina $C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_4NO_2$. La formazione di questi due corpi, mentre è una conferma della costituzione che abbiamo attribuita al nitrosoderivato, si spiega così. Dapprima l'acqua agisce sulla benzenil-p-nitrofenilnitrosoidrazidina sostituendo il gruppo NO con un atomo di idrogeno e ricostituendo la benzenil-p-nitrofenilidrazidina

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\N.N(NO)C_6H_4NO_2\end{cases} \xrightarrow{H_2O} C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\N.NHC_6H_4NO_2\end{cases}$$

Ha luogo cioè una reazione analoga a quella che uno di noi [1] ha trovato per le acilarilnitrosoidrazine le quali coll'acqua danno le acilarilidrazine

$$R.CO.NH.N(NO)Ar \xrightarrow{H_2O} R.CO.NH.NH.Ar$$

Successivamente la benzenil-p-nitrofenilidrazidina, così originatasi, subisce l'idrolisi, per la quale il gruppo NH_2 è sostituito dal gruppo OH, e dà la benzoil-p-nitrofenilidrazina chè è la forma stabile del tautomero ossidrilico che dovrebbe risultare

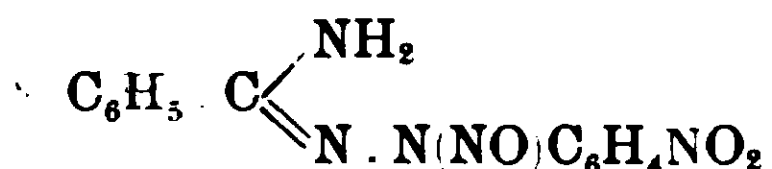
$$C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\N.NHC_6H_4NO_2\end{cases} \xrightarrow{H_2O} C_6H_5.C\begin{cases}OH\\N.NHC_6H_4NO_2\end{cases}$$

$$\longrightarrow C_6H_5.C\begin{cases}O\\NH.NHC_6H_4NO_2\end{cases}$$

(1) Gazz. Chim. *38*, I, 517, 528, 531 e *39*, I, 563.

Anche questa seconda reazione fu già studiata da uno di noi [1] in una Nota precedente, a propoeito della trasformazione delle idrazidine in idrazine.

Che l'azione dell'acqua sulla benzenil-p-nitrofenilnitrosoidrazidina proceda nel senso ora indicato risulta dal fatto che mentre si svolgono composti nitrosi, i quali indicano l'eliminazione del gruppo NO, si forma anche ammoniaca. la quale indica l'eliminazione del gruppo NH_2.

Benzenil-p-nitrofenilnitrosoidrazidina.

$$C_6H_5 . C \begin{cases} NH_2 \\ N . N(NO)C_6H_4NO_2 \end{cases}$$

Si può ottenere sia facendo agire nella soluzione cloridrica della benzenil-p-nitrofenilidrazidina $C_6H_5 . C \begin{cases} NH_2 \\ N . NHC_6H_4NO_2 \end{cases}$ il nitrito potassico, sia sciogliendo la base in acido acetico glaciale e trattando con nitrito di isoamile; si prepara però nel miglior modo aggiungendo alla soluzione dell'idrazidina in acido acetico diluito una soluzione diluita di nitrito potassico e raffreddando in ghiaccio. Il nitrosoderivato si separa così immediatamente in fiocchi giallastri e cristallizzato dall'acetone per aggiunta di acqua (a freddo) si presenta in laminette giallognole fusibili a 127° con decomposizione.

Gr. 0,0687 di sostanza fornirono cc. 14,6 di azoto ($H^0 = 738$ $t = 18°$), ossia gr. 0.016495. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C^{13}H_{11}N_5O_3$: azoto 24.56; trovato: azoto 24,33.

E' discretamente solubile in acetone; quasi insolubile in alcool, etere, cloroformio, benzolo, acido acetico; insolubile negli eteri di di petrolio, negli acidi e negli idrati alcalini. E' poco stabile. Con acido solforico concentrato e fenolo dà una colorazione verde smeraldo.

Fatta bollire con acqua svolge composti nitrosi e dà una soluzione rosso bruna: questa liberata colla filtrazione da un pò di resina, lascia depositare per raffreddamento una sostanza cristallina rossa che è una miscela di benzenil-p-nitrofenilidrazidina e di benzoil-p-nitrofenilidrazina, tutte e due un pò solubili nell'acqua bol-

[1] Gazz. Chim. *40*, I, 433.

lente. Trattando questa miscela con acido acetico diluito. la benzenil-p-nitrofenilidrazidina $C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown N . NHC_6H_4NO_2 \end{matrix}$ si scioglie e riprecipitata dalla soluzione con carbonato sodico si separa amorfa con tutte le proprietà già descritte in altra Nota [1]. Rimane insolubile la benzoil-p-nitrofenilidrazina $C_6H_5 . CO . NH . NH . C_6H_4NO_2$ la quale, a sua volta, sciolta in idrato sodico diluito e riprecipitata dalla soluzione con acido solforico, si separa in fiocchi giallastri, che cristallizzati dall'alcool dànno laminette appena giallognole fusibili a 193°, conforme ai dati di Hyde [2], il quale l'aveva ottenuta per azione della p-nitrofenilidrazina sull'anidride benzoica.

Gr. 0,1988 di sostanza fórnirono cc. 29,2 di azoto ($H_0 = 737,61$ $t = 18°$), ossia gr. 0.032964. Cioè su cento parti: Calcolato per $C_{13}H_{11}N_3O_3$: azoto 16,34: trovato: azoto 16,58.

Le acque madri dalle quali si è separata la miscela di idrazidina e di idrazina, concentrate a bagno maria e trattate allo stesso modo forniscono un altro pò delle due sostanze e finalmente tirate a secco e trattate con idrato sodico svolgono ammoniaca.

Sassari - Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Maggio 1911

Sulla essenza del Bupleurum fruticosum (Linn)

Nota di L. FRANCESCONI e G. SANNA.

(Giunta il 16 novembre 1910)

PARTE PRIMA

Da alcuni anni a questa parte, le essenze furono metodicamente studiate da numerosi chimici. Grazie ai lavori di Wallach, Bayer, Bertram Semmler, Bouchardat, Gildemeister, Charabot, Dupont, Pillet, Laloue, ecc.. la questione si trova oggi grandemente rischiarata.

La composizione chimica delle essenze, per lo meno nelle sue grandi linee, è nota. Esse sono formate da un miscuglio in pro-

(1) Gazz. chim., *40*, I, 82.
(2) Berichte, *32*, 1810.

porzione diverse di composti definiti organici. Vi si trovano: carburi di idrogeno, alcoli ed eteri della serie grassa, alcoli terpenici e loro eteri, aldeidi, chetoni, lattoni e anidridi, fenoli e loro eteri, aldeidi-fenoli, composti organioi solforati, ecc.

Limitandoci alle essenze alla cui famiglia appartiene la pianta di cui si è fatto lo studio, diamo qui l'elenco dei costituenti delle essenze più rinomate, estratto dall'opera di Gildemeister e Hoffmann sulle essenze e dalle pubblicazioni semestrali di Schimmel.

ESSENZA	Peso specifico	Potere rotatorio	Resa %	PROPRIETA'-COMPONENTI
Coriandrum sativum . .	0,870 – 0,885	+ 8°, + 13°	0,8 1	incoloro o giallo chiaro. adoperato come spezia contiene: *coriandrol, D pinene*, e un componente sconosciuto.
Cuminol.	0,93 – 0,89	+ 4 / + 8	—	incoloro o giallo chiaro — adoperato come spezia, odore di cimice — contiene: *aldeide cuminica, cumene* ed un terpene sconosciuto.
Carum Carvi	0,907 – 0,915	+ 3°,10 / + 0,10	0,08	incoloro. poi giallo: odore della pianta — contiene: *carrone* e *D-limonene*.
Anice.	0,980 – 0,990	— / + 1,5	—	incoloro, rifrangente — sapore dolce — contiene: *anetol, metilcavicol*
Finocchio	0,965 – 0,975	+ 12° / + 24°	—	incoloro, giallognolo — contiene: *anetol, fencone, d-pinene, metilchavicol, anisochetone, cimene, fellantrene,-dipentene, aldeide anisica, acido anisico.*
Finocchio dolce romano .	0,976 – 0,980	+ 7,5 / + 16°	2-3	contiene molto *anetol, non fencone.*
Finocchio acquatico . .	0,850 – 0,890	+ 17°	1-2,5	incoloro, odore simile al fellendrio. sapore ardente — β. d. *fellantrene, androl, fellandral.*
Finocchio amaro. . . .	0,905 – 0,925	+ 48°	—	contiene α. d.-*fellantrene, fencone, anethol* (in piccolissima quantità)
Bupleurum Fruticosum .	0,825 – 0,848	+ 45 / + 31°	3-4	incoloro o leggermente paglierino, rifrangente.

Se si confrontano le proprietà fisiche delle essenze, si nota che esse si modificano dipendentemente dalla presenza dei diversi componenti delle essenze stesse. Così il peso specifico è tanto maggiore quanto maggiore la quantità di composti ossigenati aromatici, e oscilla per le varie essenze fra un minimo di 0,800 ad un massimo di 1,186. Inoltre una piccola densità denota la presenza di molto terpene o di composti della serie grassa; se la densità va sopra 0,900 indica che vi è presente del terpene insieme con prodotti ossigenati; quando infine la densità supera l'unità significa che vi sono presenti composti aromatici, oppure solfuri, nitrili, isonitrili.

L'indice di rifrazione è un buon carattere per segnalare la presenza di doppi legami.

Quella però che dà un criterio veramente molto sicuro della costituzione chimica delle essenze, è la determinazione delle costanti chimiche, la quale si fa con metodi semplici e rapidi e da dei risultati sufficientemente approssimati.

Approfittando di osservazioni preliminari esposte in una precedente nota, noi potevamo già per la piccola densità dell'essenza, escludere in essa la presenza di composti ossigenati della serie aromatica e prevedere invece molto terpene; inoltre l'indice di rifrazione abbastanza elevato faceva supporre la presenza di terpene a due doppi legami.

I risultati ottenuti nella determinazione delle costanti chimiche hanno confermato perfettamente queste deduzioni e ci hanno permesso di stabilire subito:

1. Assenza di quantità apprezzabili di acidi liberi, fenoli, aldeidi, chetoni;

2. Presenza di piccole quantità di etere e di alcool:

3. Prevalente proporzione di idrocarburi (terpene).

L'analisi elementare praticata sull'essenza integrale dava inoltre una percentuale di carbonio e di idrogeno corrispondente alla proporzione di etere e di alcool, escludendo così la possibile presenza dell'etere di un fenolo.

Essenza dell'Orto Botanico: C°/₀ 86,46; H°/₀ 12,12.
Essenza di Monteponi : C°/₀ 85,87, H°/₀ 11,89.
Calcolato per $C^{10} H^{16}$: C°/₀ 88,12; H°/₀ 11,88.

Le proprietà fisiche e chimiche dell'essenza, l'indice di rifra-

zione abbastanza elevato (1.48) misero in chiaro la presenza di un terpene a due doppi legami; si trattava quindi di isolare questo terpene dall'essenza.

Ii processo seguito per questa separazione fu abbastanza laborioso, chè si richiesero parecchie distillazioni prima di ottenere una frazione che desse all'analisi dei numeri corrispondenti per un terpene.

Il frazionamento dell'essenza procede nel seguente modo:

Essenza delle foglie del Bupleurum di Monteponi — Cc. 100 di essenza, corrispondenti a gr. 85.44. in apparecchio Brühl con palloncino a due bolle — H ordin = mm. 759 dànno.

1· Gr. 22.25 di un olio di odore pungente, irritante. Bolle a 171-177°; la maggior parte però distilla fra 174-177°.

2. A 177-178°; Gr. 12,15 di un olio incoloro. di odore più gradevole del precedente, terpenico.

3. Gr. 12.15 di un olio di aspetto e di colore identico. distillano a 178-79°.

4. A 179 180°. Gr. 6.

5. A 180-200°. Gr. 17.

Il residuo di gr. 15 dà: Gr. 7.6 a 137-170° (H = 10 em)
Gr. 1,4 a 170-180° (H = 4 cm)

Gr. 6 circa formano un residuo vischioso, colorato in giallo.

Dalla 2. e 3. riunite e dist. a H = 750 si ha:

1. 172-173°,5; olio incoloro, opalescente. Nd 1,4825.
2. 173.5°-174.5°; olio incoloro, opalescente. Nd 1,4825.
3. 174.5°175.5°; olio incoloro, limpido. Nd 1.4845.
4. 175.5-177° olio incoloro, limpido.
5. Residuo vischioso.

La terza frazione non è ancora terpene puro. chè ha dato:

Sost. Gr. 0,2481. CO^2 = gr. 0,7919; H^2O = gr. 0,2755

C °/₀ 87.05: H °/₀·12,33

Calcolato per $C^{10}H^{16}$ — C °/₀-88,12; H °/₀ 11,88.

Essenza delle foglie del Bupleurum di Buggerru. — L'essenza seccata sul solfato sodico anidro, si distillò a pressione ordinaria

(H = 764 mm) in un palloncino a due bolle, 100 gr. dell'essenza hanno dato . . . . 1. gr. 10 circa, 170 171°

2	» 15	»	171-172°
3.	» 15	»	172-174°
4.	» 10	»	174-175°
5.	» 8	»	175-177°
6.	» 20	»	177-185°
7.	» 20	»	residuo.

Essenza delle foglie del Bupleurum di Laconi. — Palloncino a tre bolle, capacità 275 cm. con *200 gr di essenza.* (Term Anschutz. col bulbo alla prima bolla, vicino al tubo di efflusso. H = 758 mm). Riscaldando lentamente comincia la distillazione a 172°; riscaldando in modo da avere una goccia al secondo, la distillazione comincia a 174°.

1. dist. — Si raccolgono cinque frazioni, bollenti rispettivamente: 173-176; 176-180; 180-183; 183-186; 186 200; estano nel palloncino gr. 29 di residuo denso, poco scorrevole.

2. dist. Fraz. 173-176° distillata nuovamente, dà: 1° 169°-172 (circa la metà) 2. 172-176° (circa un quarto) 3. 176-180°; 4. 180-183° 5. 183-186; 6. 186-200.

3. dist. Frazione 1ª precedente, dà sei frazioni: 1° 167 169°; 2. 169-171° 3. 171-173° ; 4° 173-176° ; 5° 176-180 ; 180-183°.

Le prime tre frazioni costituiscono la parte maggiore del stillato.

4. dist. Prima frazione della precedente ha dato: 1°. 163-167° poche goccie; 2. 167-169° (la maggior parte); 3. 169 171°; e un piccolo residuo che non distilla.

La maggior parte dell'essenza passa a 167-169°. Questa frazione è costituita da terpene completamente puro: infatti la sua analisi ha dato:

Sost: gr. 0,2512	CO^2 Gr. 0.8108	H^2O Gr. 0,2720
Trovato %	C = 87,99	H = 12,03
Calcolato per $C^{10}H^{16}$	C = 88,12	H = 11,88

Questi risultati confermano la nostra supposizione. Altre analisi condotte sulle frazioni bollenti a temperatura più alta non hanno mai dato un valore corrispondente per un terpene puro; difatti una frazione dell' essenza bollente a 176-180° analizzata ha dato:

Sost. gr. 0,2745 ;	CO^2 = gr. 0,8788 ;	H^2O = gr. 0,2919
Trovato per %	C = 87,31	H = 11,82
Calcolato per $C^{10}H^{16}$	C = 88,12	H = 11,88

Ciò vuol dire che nelle frazioni che bollono a temperatura più alta, insieme con una grande quantità di terpene si trova mescolato una piccola quantità di composto ossigenato.

Col variare della purezza del terpene variano naturalmente le costanti fisiche delle singole frazioni e specialmente l'angolo di deviazione al polarimetro. Ciò risulta molto chiaramente da quanto segue:

Deviazione dell'angolo: (tubo di 10 cc): T = 17°

Essenza integrale Laeoni = + 24,29
Fraz. 173-176° = + 30,38
» 176-180° = + 27,30
» 180-183° = + 23,68
» 183-186° = + 21,88
» 186-200° = + 19,04

Densità a 14°: Essenza integrale = 0,8543
Fraz. 173-176° = 0,8476
» 186-200° = 0,8603

Da questi risultati si calcola per le frazioni estreme il seguente potere rotatorio specifico a 17°:

Essenza integrale = + 28,5
Franz. 173-176° = + 35,7
» 186-200° = + 23,2

Ossia le frazioni a punto di ebollizione meno elevato hanno una densità minore di quelle a punto di ebollizione più alta, mentre accade l'inverso per il potere rotatorio.

Da quanto abbiamo detto, nella distillazione dell'essenza si forma sempre una notevole quantità di residuo che non distilla a pressione ordinaria. Allo scopo di evitare quest'inconveniente le distillazioni successive si fecero a pressione ridotta (H = 10 mm.) In tali condizioni l'essenza, a bagno maria, distilla lentamente in gran parte fra 90° e 97°, lasciando una frazione che a pressione ridotta distilla sopra 100°. Le loro costanti fisiche sono:

I. frazione, densità a 14° = 0,848
deviazione = + 26°,29
pot. rot. spec. = + 31°,01
II. frazione, densità a 14° = 0,9032
deviazione = + 9°.56
pot. rot. spe. = + 10°.59

La frazione I'. distillata nel vuoto (H = 15 mm.) dà:
1. 97 121° limpida incolora: ang. dev. = + 18°.24
2. 121-172° leggermente gialla: » » = + 9° 22
3. sopra 172°, gialla: piccola quantità
4. un leggero residuo.

In queste frazioni che distillano a temperatura così elevata era presumibile si accumulasse la maggior quantità di etere e di alcool; difatti saponificando la seconda frazione di questa distillazione si è trovato un indice di saponificazione uguale a 128°, da cui si calcola: Acetato = 44,80; Alcool = 35,20; Alcool iniziale = 38,94.

Distillando l'essenza così saponificata si ottiene un liquido quasi incoloro, rifrangente, di odore penetrante, leggermente pungente, molto gradevole a grande diluizione. L'analisi di questo liquido ci fa ritenere che esso sia l'alcool che accompana il terpene; del suo studio però intendiamo occuparci più estesamente in un'altra nota.

Il residuo che si ottiene quando si distilla l'essenza a fuoco diretto è un prodotto vischioso giallastro, insolubile nell'acqua, pochissimo solubile nell'alcool e nel cloroformio, molto solubile invece nell'etere.

Trattando la soluzione eterea con etere di petrolio si ottiene un precipitato oleoso che si ridiscioglie a caldo e per svaporamento dà un residuo pure vischioso: se questo residuo si tratta con alcool bollente si riesce ad asportare la parte oleosa, mentre la parte insolubile diviene più dura e friabile. Questo residuo reso più duro per ripetute estrazioni con alcool bollente, venne sciolto in poco etere e quindi precipitato mediante l'aggiunta moderata di alcool bollente. Si ottenne così un precipitato semi-cristallino, duro friabile. Seccato su acido solforico, il suo punto di fusione va da 90° a 100°. Il pot. rot. spec. (t = 14°) in soluz. cloroformica conc. = 4,6114) è uguale a − 66,14. L'analisi ha dato;

Sostanza gr. 0,2152: CO^2 = gr. 0,7895; H_2O = gr. 0.2560.

Trovato per $^0/_0$: C = 87,80; H = 11,62.

Calcolato per $C^{10}H^{16}$: C = 88,12; H = 11,88.

Si conclude che il prodotto solido il quale si forma nella distillazione altro non è che un prodotto di polimerizzazione del terpene stesso; ma il suo peso molecolare è così grande che quando si tenta di determinarlo ebullioscopicamente in soluzione eterea o cloroformica, anche con una fortissima concentrazione non si ottiene, nel punto di ebullizione del solvente, un innalzamento sensibile. Per quanto riguarda la sua origine riportiamo le esperienze seguenti:

1. *Esperienza.* — Una certa quantità di essenza venne scaldata in un tubo per due o tre ore a 180-200°. L'essenza si colorò in rosso e divenne più vischiosa.

2. *Esperienza.* — 30 cmc. circa di essenza avente le seguenti proprietà: densità a 14° = 0,848; pot. rot. spec. = + 31°,01. vennero in tubo chiuso scaldate per quattro ore circa a 180-200°. Dopo questo trattamento l'essenza diviene meno mobile mantenendosi però incolora e presenta le seguenti costanti: densità a 14° = 0,8601; pot. rot. = 21°,39. Sottoposta a una distillazione, fra 88°,92°, passano 20 cmc. circa di essenza limpida, incolora, mobile, mentre resta indietro un residuo vischioso incoloro il cui potere rotatorio determinato in soluzione eterea (con. = 20,8 $^0/_0$) è uguale a — 7,62; potere rotatorio della frazione che distilla sale invece a + 28°,94.

3. *Esperienza.* — 40 cc. circa di essenza identica alla precedente in un palloncino di vetro chiuso alla lampada, vennero esposti per due mesi circa, alla luce solare. Dopo detto periodo di tempo l'essenza che era divenuta solo un po' iridescente presentava le seguenti costanti fisiche; densità a 14° = 0,8506; potere rotatorio a 20° = + 30°12.

Queste esperienze confermano il fatto già notato che tanto il calore, come la luce benchè molto lentamente modificano, le proprietà fisiche dell'essenza, determinando la formazione del composto solido, che ne fa aumentare la densità ed abbassare il potere rotatorio.

Riassumendo: L'essenza che si estrae dal Bupleurum contiene una grande quantità di un terpene i cui caratteri sono i seguenti:

Liquido mobile, incoloro, rifrangente, di odore simpatico si-

mile a quello dell'essenza, ma alquanto più gradevole, di sapore pungente, amaro; la sua densità a 14° è = 0,8416, il suo potere rotatorio specifico è = + 35,7 a 17°; il suo punto di ebullizione è compreso fra 167-169°, l'indice di rifrazione è = 1,4862.

Esso è solubile nei solventi organici, alcool, etere, cloroformio; insolubile nell'acqua. Riscaldato a 200° polimerizza, dando un composto solido amorfo, bianco, inodoro che fonde a 90 100° diventando giallo ed ha un potere rotatorio levogiro uguale a 66°.14.

Le proprietà di questo terpene non *coincidono* con quelle degli altri finora conosciuti, per cui saremmo indotti a ritenerlo come un terpene nuovo. Per il suo indice di rifrazione elevato si prevede dotato di due doppi legami, e viene quindi nella serie dei terpeni quadrivalenti, cui appartengono: il limonene, dipentene, terpinolene, terpinene, silvestrene α e β fellantrene.

Mescolato con questo terpene si trova nell'essenza un alcool e un etere verosimilmente sconosciuti. Dello studio completo di questi interessanti composti ora ci occuperemo.

PARTE SECONDA.

Studio chimico del terpene.

Lo scopo principale di questa parte del lavoro era di caratterizzare il terpene; vedere anzitutto se si trattava di un solo terpene o di un miscuglio di più terpeni a diversa temperatura di ebullizione, e infine stabilire se si era in presenza di composti conosciuti o no.

A questo scopo vennero sottoposte le diverse frazioni dell'essenza contenenti terpene ad una serie numerosa di reazioni, onde ottenere derivati che ci dessero qualche indizio sulla sua costituzione.

Azione del bromo — Come è noto una delle reazioni che serve a ben caratterizzare questi idrocarburi è l'azione del bromo. Per il limonene. il dipentene ecc., si ottengono infatti dei composti o cristallini, a punto di fusione netto, o liquidi ben definiti per altri caratteri. Ora, quando si fa agire il bromo sul nostro idrocarburo, tanto sulle frazioni bollenti più basso quanto su quelle a punto di ebullizione più elevato e risultanti per la massima parte di ter-

pene, si arriva sempre ad un composto bianco, vischioso, che non ha mai voluto cristallizzare.

Però la quantità di bromo consumata dal terpene ci dà la certezza che si tratta di un terpene terpanico a due doppi legami della serie del limonene, fatto ancora confermato dall'indice di rifrazione che si è trovato abbastanza elevato (1,48) tanto per l'essenza genuina, quanto e sopratutto per le varie frazioni a punto di ebullizione più basso contenenti il solo terpene (¹).

Azione dell'acido cloridrico — Si è anche tentato di ottenere il cloridrato del terpene facendo agire l'acido cloridrico nel modo indicato da Wallach per gli altri terpeni, però anche in questo caso si è ottenuto, dalle diverse frazioni un prodotto bianco vischioso, di odore del tutto diverso dalla essenza originale, ma che però non è stato possibile far cristallizzare.

Azione del cloruro di nitrosile — Si sa che il Tielden fu il primo ad osservare l'attitudine dei terpeni ad unirsi col cloruro di nitrosile, ed il Wallach è riuscito a preparare una intera serie di prodotti di addizione, partendo tanto dai terpeni quanto da altri derivati idroaromatici, e che servono a caratterizzare i composti da cui derivano.

Veduta l'impossibilità di ottenere per azione del bromo o dell'acido cloridico un composto caratteristico si è ricorso perciò all'azione del cloruro di nitrosile. I primi tentativi di questa reazione furono fatti su piccole quantità della frazione bollente a 174°, seguendo il processo descritto da Wallach per il nitrosocloruro del limonene, ed impiegando nella reazione il nitrito di amile.

Non avendo ottenuto con questo processo che la formazione di una quantità minima di precipitato cristallino, si è ripetuta la reazione comparativamente sulle frazioni bollenti più basso e su quelle a punto di ebullizione più elevato, allo scopo di stabilire il loro comportamento e per concludere sulla identità o no delle diverse frazioni. Seguendo il consiglio di Wallach si è adoperato in queste prove il nitrito di etile invece di quello di amile; si nota però subito che il nitrito di etile non influisce grandemente sul-

(¹) Come è noto, per le diverse classi di terpeni si hanno nell'indice di rifrazione i seguenti valori: terpeni olefinici Nd = 1,4678; terpeni terpanici dN = 1,475, 1,484; terpeni canfanici Nd = 1,455, 1.465.

l'andamento della reazione, perchè anche in questo caso si è ottenuta sempre una quantità piccolissima di nitrosocloruro; esso ha però il vantaggio di evaporarsi facilmente e di rendere quindi più trattabile il residuo della reazi ne, ciò che per noi era particolarmente interessante.

Allo scopo di ottenere una resa più soddisfacente si è anche tentato di cambiare il solvente eseguendo la reazione invece che in soluzione acetica in soluzione eterea ed in soluzione alcoolica. Però nel primo caso non si ottiene alcun precipitato, nel secondo caso la quantità è così piccola che non merita conto di insistere in questa modificazione del metodo Anche questa reazione non ha dato quindi risultati molto soddisfacenti, ci ha permesso però di concludere che per azione del cloruro di nitrosile sulle diverse frazioni delle essenze a punto di ebullizione differente si forma solo una quantità minima di prodotto cristallizzato, inodoro, solubile in etere e in benzolo, poco solubile in alcool, da cui cristallizza in piccoli prismi che cominciano a fondere a 97° e si decompongono del tutto a 102°, i quali per le comuni forme cristalline caratteristiche sembrano appartenere ad un unico ed identico nitrosocloruro. Inoltre tutte le frazioni che hanno subito l'azione del cloruro di nitrosile, lasciate a sè. dopo qualche tempo si decompongono spontaneamente ingiallendo e svolgendo un identico odore caratteristico che si ritrova in un composto di cui si parlerà in seguito.

Data la piccola quantità di prodotto cristallino che si ottiene in questa reazione (da 5 cc. di terpene si ottengono solo pochi centigrammi di nitrosocloruro) ci interessava particolarmente indagare quali trasformazioni subisce il residuo del terpene messo in reazione.

Si è notato anzitutto che dal liquido della reazione col cloruro di nitrosile, lasciato per qualche tempo all'aria, si va man mano separando una massa oleosa pesante che assume una colorazione rossa sempre più intensa, e che emana un odore caratteristioo simile a quello che si produce nella decomposizione spontanea del nitrosocloruro.

Se si saggia la soluzione da cui va separandosi la massa oleosa, come pure la massa stessa, si trova che esse presentano le reazioni caratteristiche delle ossime; non è quindi improbabile che come

primo passo nella decomposizione del nitrosocloruro del terpene si ottenga una ossima, analogamente a quello che avviene per il limonene, il cui nitrosocloruro per decomposizione dà la carvossima.

Basandoci su questo fatto si è trattato nei vari casi o con un pò di acido cloridrico diluito, o con acido acetico: in soluzione alcalina o semplicemente con acqua, il residuo oleoso e si è sottoposto alla distillazione in corrente di vapore.

Distilla così un olio che ha lo stesso odore del nitrosocloruro in decomposizione, e rimane una resina bruna.

Ora, dalla distillazione in corrente di vapore del prodotto oleoso ottenuto dall'azione del cloruro di nitrosile sulle diverse frazioni a punto di ebullizione differente, si arriva sempre allo stesso risultato, cioè alla formazione, da una parte di un olio leggero incoloro, d'odore gradevole, che è un composto carbonilico, e dall'altra di una resina.

Inoltre sottoponendo il composto carbonilico derivante dalle singole frazioni della essenza, all'azione della semicarbazide si ottengono sempre semicarbazoni che hanno forme cristalline caratteristiche identiche; e se si determina il loro punto di fusione comparativamente si trova appena una differenza di uno o due gradi, che è certamente attribuibile al loro diverso grado di purezza.

Questi risultati ci fanno ritenere che le diverse frazioni dell'essenza contengono uno stesso terpene.

La reazione del cloruro di nitrosile veniva fatta su alcuni centimetri cubici delle singole frazioni dell'essenza, nelle varie condizioni in cui, secondo Wallach, si forma il nitrosocloruro del limonene o del pinene; in questo caso però non si ottengono gli stessi risultati. Invece di un prodotto cristallino si separa dal liquido un prodotto semioleoso che poi diviene pastoso e si altera rapidamente colorandosi, mentre le acque madri dopo poco tempo diventano rosse e poi quasi nere; oppure se si scioglie prima l'essenza in acido acetico glaciale insieme col nitrito di amile, e sul liquido fortemente raffreddato si versa acido cloridrico in soluzione acetica, si nota la formazione di una quantità piccolissima di precipitato cristallino che è il nitrosocloruro.

Il liquido della reazione versato in una capsula e lasciato a se non dà altro precipitato cristallino, solo va separando lentamente una massa oleosa, pesante, giallo rossastra. Questa massa non si riuscì in alcun modo a cristallizzare e sottoposta alla distillazione in corrente di vapore, in presenza di acido acetico, di acido cloridrico o in soluzione alcalina o neutra, dà sempre un olio leggermente giallo e resta indietro una massa semifluida bruna che, per raffreddamento, diventa dura e friabile.

Dalle acque distillate si separa direttamente o per trattamento con etere, una discreta quantità di prodotto oleoso la cui soluzione eterea tende a diventare sempre più bruna e manda un odore caratteristico abbastanza gradevole.

L'estratto etereo contiene una piccola quantità di un composto cristallino che presenta le reazioni delle ossime ed è formato da minutissimi aghi incolori; però esso è in gran parte costituito di un composto carbonilico. L'olio separato dalla ossima suddetta ha un colore giallo rossastro di odore penetrante e caratteristico ed ha le proprietà di un composto carbonilico terpenico. Sciolto in alcool e trattato con una soluzione acquoso-alcoolica di cloridrato di semicarbazide e di acetato sodico, agitando fortemente, quasi subito comincia a precipitarne un prodotto giallognolo, cristallino, che raccolto su filtro alla pompa e lavato ripetutamente con alcool e poi con acqua si presenta formato da tante scagliette cristalline giallognole, che fondono verso 195°-196°. Cristallizzato ripetutamente da l'alcool, rimane colorato leggermente in giallo e il suo punto di fusione sale a 197°-198°. Di questo composto che verosimilmente è il semicarbazone di un composto terpenico, si fa una determinazione d'azoto che dà i seguenti risultati:
$CONH^2 = 20,10$.

N °/₀ trovato = 20,6; N °/₀ calcolato per $C^{10}H^{14}:N^2.HCONH^2 = 20,10$

La medesima reazione del cloruro di nitrosile con procedimento analogo, si è ripetuta sulle varie frazioni della essenza; per non ripeterci troppo diamo qui appresso soltanto i risultati:

Essenza di Monteponi.

Frazione 174°-175°. — Soluzione acetica in presenza di nitrito di amile. Piccola quantità di nitroso cloruro in decomposizione; Semicarbazone fonde 196°.

Essensa di Laconi.

Frazione 169°-171. — Soluzione acetica e nitrito di etile. Piccolissima quantità di nitrosocloruro fus. 102°. Semicarbazone fonde 196°.

Frazione 171°-173. — Soluzione acetica e nitrito di etile. Piccolissima quantità di nitrosocloruro. Semicarbazone fonde 197°.

Frazione 171°-173. — Soluzione eterea e nitrito di etile. Nessuna formazione di nitroso cloruro.

Frazion› 171°-173. — Soluzione alcoolica, nitrito di etile, poco nitroso clururo in decomposizione, fus. 89°.

Frazione 173°-176. — Azione prolungata del cloruro di nitrosile, risultato analogo al precedente.

Frazione 177°-180. — Soluzione acetica, nitrito di etile, piccolissima quantità di nitrosooloruro, fonde 97°. Semicarbazone, fonde 196°.

Azione dell'ippoazotite. — Per azione dell'ipoazotite sulla frazione 173°-176° sciolta in acido acetico non si ottenne alcun precipitato cristallino; dal liquido della reazione dopo qualche tempo si va separando una massa oleosa gialla, pesante, identica a quella che si separa nella reazione del oloruro di nitrosile e dotata dell'identico odore. Si tenta farla cristallizzare sciogliendola nell'alcool, ma per evaporazione di questo si separa nuovamente oleosa.

Riassumendo i risultati ottenuti per azione dei diversi agenti chimici concludiamo ohe per azione del bromo e dell'acido cloridrico si ottengono dei prodotti di addizione di aspetto vischioso e poco caratteristici;

L'azione del cloruro di nitrosile è quella ohe ha condotto a un derivato cristallino; la quantità però che se ne ottiene è così piocola che si può dire non sia neanche questa una reazione molto conveniente. Il nitrosocloruro che si ottiene dalle diverse frazioni dell'essenza si presenta sempre con i medesimi caratteri, nonostante il punto di fusione non sia sempre identico, dipendentemente dalla diversa purezza del composto. Il nitrosocloruro ohe si ottiene è un composto bianco, cristallino, inodoro, solubile in etere ed in benzolo, poco solubile in alcool da cui oristallizza in piccoli prismi che cominciano a fondere a 97° e si decompongono

del tutto a 102°. Lasoiato a sè dopo qualohe tempo si decompone spontaneamente e ingiallisce sviluppando un odore caratteristico.

Confrontando col nitrosooloruro di altri terpeni esso non mostra coincidere per le sue proprietà con alcuno di essi; ciò che si può meglio rilevare dal quadro seguente:

Nitrosocloruro	P. F.	PROPRIETA'
Terp. Bup. .	97°-102°	piccola resa, col tempo si decompone dando luogo ad un liquipo oleoso con adore caratteristico, colle reazioni di un ossima.
Limonene . .	α 103°-104° β 105°-106°	forte rendimento; col tempo si decompone dando l'idroclorocarvossima e carvossima fusibile a 72°.
Dipentene . .	103°-104°	con potassa fornisce la carvossima racemica.
Silvestrene . .	106°-107°	cristallizza dall'alcool metilico, è levogiro.

Composto carbonilico. — Il prodotto che passa distillando in corrente di vapore il residuo della reazione col cloruro di nitrosile è un olio dapprima incoloro, ma all'aria e alla luce si va colorando rapidamente in giallo. Ha un odore caratteristico che rammenta un po' il carvone, ma è più gradevole, simile a quello ohe si produce nella decomposizione del nitrosocloruro. È più leggero dell'acqua e bolle verso 200°, ma col riscaldamento resinifica in parte, e in parte distilla un liquido quasi incoloro, assai più gradevole solubile in alcool ed etere. È otticamente attivo, ed in soluzione alcoolica dà una forte rotazione a destra.

Per azione del cloridrato di idrossilamina in presenza del carbonato di calcio o di alcolato sodico, sulla sua soluzione alcoolica, si separano solo alcuni minutissimi cristallini insufficienti a determinare il punto di fusione; in definitiva però si ottiene un residuo rosso bruno che presenta le reazioni delle ossime, ma non cristallizza.

Allo scopo di stabilire se detto composto sia un'aldeide o un chetone abbiamo ricorso alla prova seguita dal Wallach, cioè all'ossidazione col nitrato d'argento e si è trovato che il composto si ossida comparativamente più del carvone; la questione perciò è ancora da risolvere. Il fatto che si forma sempre un semicarbazone, esclude che si ottenga simultaneamente un'aldeide ed un chetone.

Semicarbazone. — L'azione della idrazina e della fenilidrazina

non dà dei derivati cristallini; l'azione della semicarbazide invece conduce con una insolita facilità alla formazione di un semicarbazone cristallino caratteristico. Esso è un composto che cristallizza a scagliette lucenti argentee, è solubile in alcool a caldo, pochissimo a freddo, meno in etere e in etere acetico. Cristallizzato ripetutamen e dall'alcool fonde 197°-198; ha un potere rotatorio positivo ed è stabilissimo. Il composto che si ottiene è sempre identico per le singole frazioni da cui si parte, il che fa ritenere che il terpene sia uno solo.

Confrontando le sue proprietà con quelle di altri semi carbazoni dei più importanti comporti chetonici ed aldeidici $C^{10}H^{16}O$ e $C^{10}H^{14}O$, si vede che lo differenziano dagli altri, come risulta dal quadro seguente:

Semicarbazone	P. F.	Forma cristallina
Tanacetone. , .	171°-72°	prismi
Carone	167°-69°	lunghi aghi e prismi.
Diidrocarvone . .	187° 88°	prismi fissi smussati
Diidroeucarvone .	189°-91°	scagliette sottili
Carveol	202° 05°	scaglie fusiformi o esagonali
Carvotanacetone .	177° 70°	tavole rombiche e prismi obliqui
Eucarvone . . .	183°-85°	prismi aggruppati concentrici
Carvone	162°	tavole esagonali
Fellandral . . .	202-04°	piccoli cristalli
Diidrocuminaldeide	200-02°	piccoli aghi - si colora in giallo alla luce
Perillaldeide . .	199-200°	
Comp. dal Bupl. .	197°-98°	scagliette sottili a barba di penna, si colora in giallo alla luce

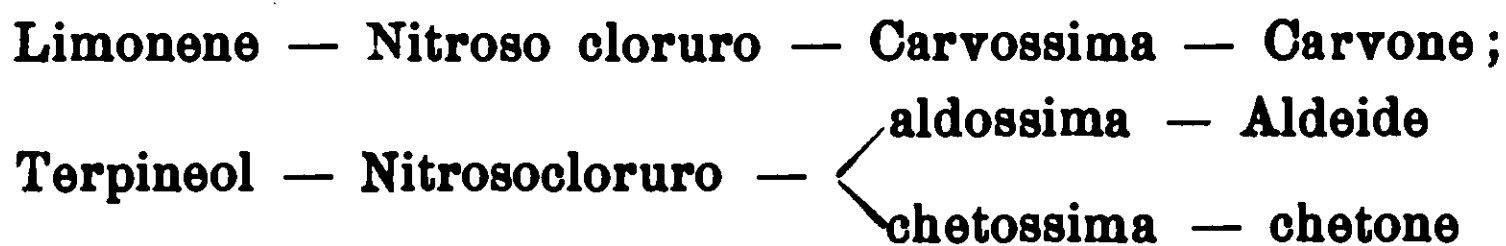
Costituzione chimica del terpene. — Per le sue proprietà fisiche e chimiche e quelle dei suoi derivati il terpene non coincide con alcuno dei conosciuti; non è però improbabile che esso nella essenza sia contenuto in miscuglio di due antipodi ottici uniti in quantità variabile a seconda della origine della pianta in cui si fa l'estrazione. L'indice di rifrazione elevato e la proprietà di assorbire quattro atomi di bromo danno la certezza che si tratti di un terpene a due doppi legami.

Si è quindi in presenza di un composto $C^{10}H^{16}$ della serie dei terpeni quadrivalenti cui appartengono: il limonene, dipentene, terpinolene, terpineue, silvestrene, α e β fellantrene.

Si tratta di un terpene, il quale rassomiglia per le sue proprietà principalmente al limonene.

La sua trasformazione in composto carbonilico, da nitrosocloruro avviene verosimilmente come per il limonene e il terpineol in cui si verificano le due serie seguenti:

Limonene — Nitroso cloruro — Carvossima — Carvone;

Terpineol — Nitrosocloruro — < aldossima — Aldeide; chetossima — chetone

Lo studio ulteriore di questi derivati, stabilendo la natura del composto carbonilico che si ottiene nella decomposizione del nitrosocloruro del terpene, servirà a mettere in chiaro la sua costituzione chimica

Cagliari — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Il sistema ternario argento-stagno-piombo.

Nota di N. PARRAVANO.

In un lavoro precedente [3] mi sono occupato del sistema ternario Cu - Sb - Bi che prosenta, fra le altre, la caratteristica di avere in uno dei sistemi binari limiti un composto che si scompone nel fondere. Le leghe ternarie di Ag - Sn - Pb, che sono oggetto di questo lavoro, appartengono ad un sistema ternario dello stesso tipo.

Jànecke [4] ha studiato il sistema Pb - Cd - Hg con un punto di trasformazione nel diagramma Cd - Hg; ma qui si tratta di due soluzioni solide di composizione diversa le quali si trasformano l'una nell'altra, e non di un composto con punto di scomposizione e che nel sistema ternario può anche acquistare stabilità al punto di fusione.

(1) Gazz. Chim. *40*, I, 82.
(2) Berichte *32*, 1810.
(3) Gazz. chim. ital. *40*, (II) 445 (1910).
(4) Z. Phys. Ch. *60*, 399 (1907); id. id *73*, 328 (1910).

I tre sistemi binari che contengono al limite il ternario Ag - Sn — Pb sono noti con tutta certezza. I diagrammi relativi sono riportati nella fig. 9 sopra i lati di un triangolo equilatero.

Il sistema argento-piombo è stato studiato recentemente da Friedrich ([1]) e da Petrenko ([2]). I due metalli sono completamente miscibili allo stato liquido e immiscibili allo stato solido, e il diagramma presenta due rami di separazione primaria, l'uno di Ag e l'altro di Pb, con un eutettico.

Il sistema argento-stagno è stato studiato da Petrenko ([3]), il quale ha dato per esso due diagrammi: uno che corrisponde ai rapporti di cristallizzazione nelle condizioni ordinarie di raffreddamento, e un altro che rappresenta i rapporti di cristallizzazione quali sarebbero se durante la solidificazione si desse alle leghe modo e tempo di raggiungere l'equilibrio. Quello riprodotto nella fig. 9 è il diagramma nelle condizioni ordinarie di raffreddamento. Ag e Sn formano un composto, Ag_3Sn, che a 480° si scompone, e un eutettico $Ag_3Sn + Sn$, Ag scioglie Sn allo stato solido fino alla proporzione del 18 %, e l'arresto eutettico a 220° si continua fino alla composizione del cristallo misto saturo *a*, mentre che, se le leghe solidificassero attraverso a successivi stati di equilibrio, la fermata eutettica a 220° dovrebbe annullarsi in corrispondenza della composizione di Ag_3Sn. A 232° Ag_3Sn subisce una trasformazione. Di questa però si trova traccia sulle curve di raffreddamento solo fra le concentrazioni del 18 e del 53 % di Sn, e siccome l'effetto termico che l'accompagna è piccolo e nella maggior parte delle leghe ternarie non si può constatare, non la ho riportata sul diagramma Ag - Sn.

Oggetto di numerose ed accurate ricerche è stato il diagramma del sistema Sn - Pb ([4]). Quello riprodotto nella fig. 2 è il diagrammo di Rosenhain e Tucker ([5]). Lo stagno non scioglie quasi affatto il Pb allo stato solido ([6]), mentre il piombo scioglie lo stagno fino ad una proporzione di circa il 16 %. A temperature

([1]) Metallurgie *3*, 396 (1906).

([2]) Z. Anorg. Ch. *53*, 201 (1907).

([3]) Z. Anorg. Ch. *53*, 201 (1907).

([4]) Per la letteratura completa v. Guertler, Z. f. Elektrochemie *15*, 125 e 953 (1909).

([5]) Proc. R. Soc. *81*, A 331 (1908).

([6]) Circa 0.34 %.

inferiori all'eutettico nelle leghe già solidificate, si compiono complicate trasformazioni difficili a seguirsi con l'analisi termica, e sulla natura delle quali non ancora sono d'accordo i diversi autori che se ne sono occupati. Io perciò non mi sono interessato di esse e nella fig. 9 non ho riprodotto la parte del diagramma che ad esse si riferisce.

PARTE TEORICA.

Per maggiore chiarezza descrivo dapprima un caso teorico nella supposizione che la curva di formazione del composto in tutto il suo percorso non s'incontri con la congiungente il punto rappresentativo della composizione del composto col vertice opposto del triangolo. La fig. 1 indica in che modo i sistemi binari si continuano nel ternario.

L'eutettico f' e il punto di trasformazione b' si continuano in curve che vanno ad incontrarsi in g; da g e dai due eutettici c' e d' partono altre curve di equilibrio che vanno ad incontrarsi in h. La fg dà i liquidi in equilibrio contemporaneamente con a e con e; la bg quelli in equilibrio con a e D; la gh quelli in equilibrio con e e D; la dh quelli in equilibrio con B ed e; la ch infine i liquidi in equilibrio con B e D.

Queste curve dividono l'area del triangolo in quattro campi diversi: le temperature iniziali di congelamento di tutte le leghe ternarie si riuniscono perciò sopra quattro superficie diverse, le quali rappresentano miscele liquide in equilibrio ognuna con uno dei quattro solidi a, D, B, e.

h è l'eutettico ternario con il punto di fusione più basso di tutto il sistema. Per la sua composizione h viene a trovarsi compreso nel triangolo BDe, i cui vertici rappresentano le composizioni delle tre fasi solide che si separano contemporaneamente in h. Invece g è punto di trasformazione: la sua temperatura di fusione sta fra quelle di f e di b e quella di h, e perciò la temperatura si abbassa da f e da b verso g e da g verso h. Per la composizione g viene a stare al di fuori del triangolo i cui vertici sono dati dalle composizioni dei tre solidi D, a, e'', in equilibrio fra loro in g.

Nel triangolo sono pure tratteggiate altre rette che ne dividono l'area in tanti campi di stato diversi.

Le leghe di ciascun campo hanno un diverso comportamento, e, a solidificazione compiuta, una struttura diversa da quella delle leghe degli altri campi.

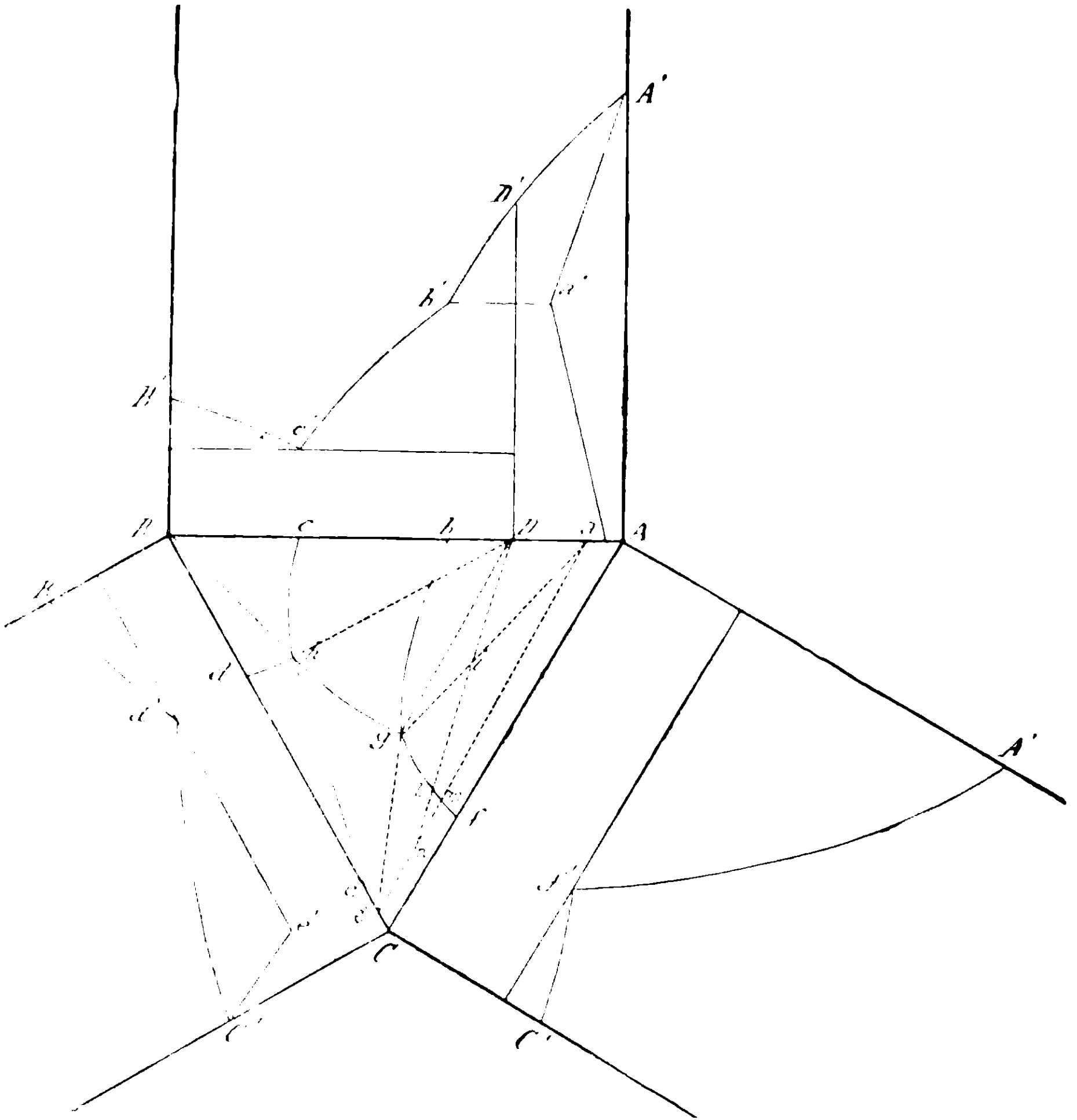



Fig. 1.

Le leghe contenute in $Aae''C$ non contengono B a sufficienza per dare origine alle soluzioni solide a ed e'' in equilibrio in g insieme con D, e perciò nel solidificare separano dapprima cristalli misti a o e, e quindi arrivano sulla fg dove si inizia la separazione contemporanea di $a + e$, e lungo la fg finiscono di solidificare senza raggiungere g.

Le leghe del campo *Dan* contengono un difetto di *B* di fronte alla quantità necessaria per trasformare in *D* tutto l'*A* presente; perciò in tutte queste leghe la solidificazione si completa in *g*. Dalle leghe del campo *Dia* si separano dapprima cristalli misti *a*, mentre il cammino di cristallizzazione si muove lungo la superficie di separazione primaria fino a toccare la *bg;* qui si inizia la reazione fra solido *a* separatosi e lega ancora liquida con formazione di *D*. Per abbassamento della temperatura la composizione del liquido si sposta lungo la *bg*, senza mai abbandonarla, fino a *g* dove si inizia anche la separazione dei cristalli misti *e*, e dove la lega diventa tutta solida. Le leghe invece del campo *ailm* iniziano la cristallizzazione contemporanea di due solidi lungo $fg(a+e)$, e la formazione di *D* incomincia solo in *g*. Le leghe infine contenute in *lmn* danno prima cristalli misti *e*, arrivano quindi sulla *fg* dove si inizia la cristallizzazione di $e+a$, e spostandosi sulla *fg* vanno a finire di solidificare in *g*.

Le leghe contenute in *Dbe''* contengono all'opposto delle precedenti un eccesso di *B* di fronte a quello necessario a trasformare in *D* tutto l'*A* presente; perciò in esse la solidificazione non si completa in *g*. Le leghe del campo *Dgi* dopo la cristallizzazione primaria di *a* arrivano sulla *bg* dove si inizia la formazione di *D*, e continuano quindi a spostarsi lungo *bg* fino a *g*, dove si inizia anche la cristallizzazione di *e*. Qui, dopo che si son trasformati in *D* tutti i cristalli *a* prima separatisi, resta ancora della lega liquida che va a finire di solidificare lungo la *gh*. Le leghe del campo *gil*, dopo la separazione primaria di *a*, arrivano sulla *fg* dove cristallizzano *a* ed *e* fino a *g*. Compiutasi la reazione in *g* resta ancora della lega liquida che va a solidificare lungo la *gh*. Le leghe contenute in *Dgb* si comportano invece in maniera diversa. Dopo la cristallizzazione primaria esse arrivano sulla *bg* dove incomincia la trasformazione dei cristalli *a* in *D*. Questa trasformazione si completa prima che la lega liquida arrivi in *g*, e perciò le leghe di questo campo abbandonano tutte la *bg*, dopo compiutasi la trasformazione dei cristalli *a* in *D*, attraversano la superficie di separazione primaria di *D*, arrivano sulla *ch* o sulla *gh*, e seguono l'una o l'altra di queste due curve di equilibrio fino ad *h*, l'eutettico ternario, dove si completa la solificazione.

Il comportamento delle leghe degli altri campi si comprende senz'altro.

Le curve di raffreddamento di queste leghe ternarie saranno perciò di vari tipi: ve ne saranno di quelle con due gomiti soltanto, di quelle con due gomiti e un arresto. di quelle con due gomiti, ua arresto, e un intervallo di cristallizzazione dopo l'arresto, e di quelle infine con tre gomiti e un arresto.

PARTE SPERIMENTALE.

Le esperienze sono state eseguite sempre con 50 grammi di miscuglio dei tre metalli protetti con carbone dall'ossidazione. Il miscuglio veniva fuso e quindi lasciato raffreddare in un piccolo forno a gas appositamente costruito. La velocità di raffreddamento era di 3-4° ogni 15".

La lettura delle temperature la ho fatta in vari modi.

Per le leghe con temperature basse di fusione ho adoperato un termometro a mercurio; per tutte le altre il solito dispositivo costituito da un galvanometro Siemens e da una pinza Pt-PtRh di 0,2 mm. di spessore. Oltre questo dispositivo ne ho adoperato un altro con cui ho ripetute le curve di raffreddamento della maggior parte delle leghe studiate col pirometro. Questo dispositivo era costituito da un galvanometro Siemens a registrazione, il quale svolge 35 cm. di carta all'ora ed ha un periodo di registrazione di 15", e da due pinze simili di 0.2 mm. di diametro riunite in serie. Le curve che ho avute tracciate a questo modo sono molte esatte, sempre concordanti con quelle determinate col metodo solito. Occorre solo graduare bene l'apparecchio e costruirsi una scala — su lamina trasparente di celluloide — per poter leggere sulla carta le temperature corrispondenti ai gomiti ed alle fermate che si presentano sulle curve. Un apparecchio di questo genere ha un doppio vantaggio su quello solito: primo di non richiedere l'opera continua dello sperimentatore, secondo di dare forse indicazioni più precise, perchè gli eventuali gomiti sulle curve appariscono a questo modo più netti.

Come ho detto, con questo metodo ho ripetuto con risultati

concordanti la maggior parte delle esperienze fatte col pirometro solito (¹).

Il piombo e lo stagno adoperati erano della casa Merck; l'argento era in parte di Kahlbaum, e in parte ricavato puro da residui di laboratorio.

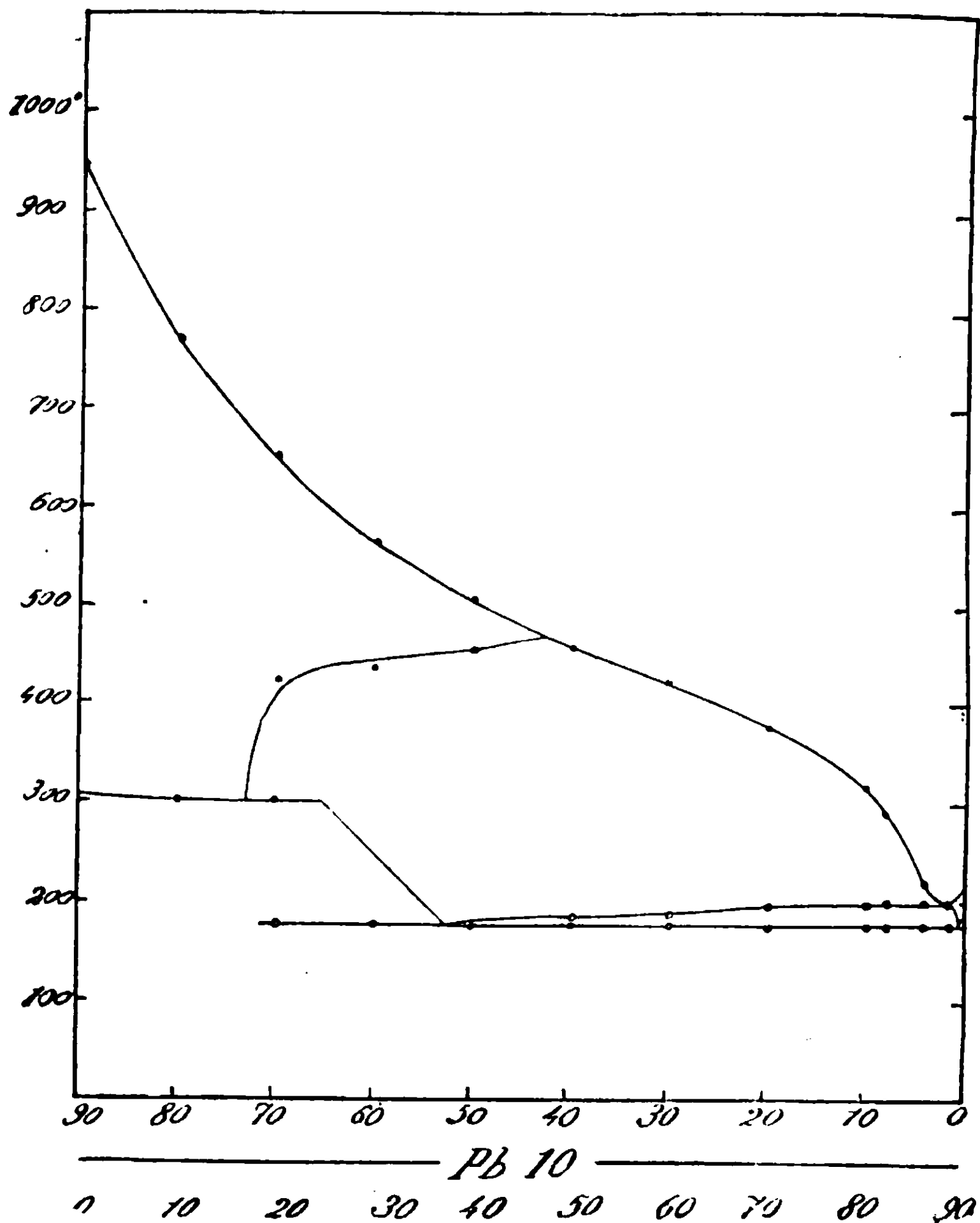



Fig. 2.

Le leghe studiate si trovano tutte su sezioni parallele al lato Ag - Sn che è quello che presenta le maggiori complicazioni.

Nella tabella che segue sono contenuti i risultati delle esperienze. Le temperature caratteristiche sono riportate nell'ordine in

(¹) Mi è grato ringraziare il Dott. E. Viviani che mi ha aiutato nel determinare le curve di raffreddamento di alcune delle leghe studiate.

cui i gomiti corrispondenti compaiono sulle curve, senza tener conto della reazione che ad esse temperature si inizia.

A questo modo nelle colonne che danno le temperature del secondo e del terzo gomito sono riportate temperature che si riferiscono all'inizio di diverse specie di reazioni. Le leghe segnate con asterisco sono le uniche di cui la curva di raffreddamento è stata determinata una volta sola. Di tutte le altre la curva è stata tracciata almeno due volte, e di queste una col pirometro a registrazione.

Nr.	Composizione in percento in peso			Temperatura del primo gomito	Temperatura del secondo gomito	Temperatura del terzo gomito	Temperatura di arresto eutettico
	Ag	Sn	Pb				
				Sezione al 10 % di Pb			
1*	80	10	10	770°	302°	—	—
2	70	20	10	648	426	300°	178°
3	60	30	10	564	434	—	165
4	50	40	10	504	453	—	172
5	40	50	10	456	178	—	162
6	30	60	10	427	186	—	172
7	20	70	10	378	195	—	174
8	10	80	10	317	198	—	172
9	8	82	10	288	198	—	174
10	4	86	10	216	196	—	175
11	1	89	10	198	—	—	172

Nr.	Composizione in percento in peso Ag	Sn	Pb	Temperatura del primo gomito	Temperatura del secondo gomito	Temperatura del terzo gomito	Temperatura di arresto eutettico
	Sezione al 30 % di Pb						
12	60	10	30	632	303	—	—
13*	50	20	30	555	430	288	170
14	40	30	30	502	448	235	170
15	35	35	30	473	450	223	172
16	20	50	30	375	190	—	173
17*	10	60	30	302	—	—	170
18	8	62	30	290	—	—	170
19	4	66	30	—	178	—	170
20	1	69	30	180	—	—	172
	Sezione al 40 % di Pb						
21	50	10	40	603°	301°	—	—
22	40	20	40	540	432	273°	175°
23*	35	25	40	511	440	257	174
24	30	30	40	470	442	232	170
25*	25	35	40	440	220	—	170
26	20	40	40	406	210	—	170
27	15	45	40	375	196	—	170
28	10	50	40	328	188	—	172
29*	8	52	40	307	185	—	172
30*	5	55	40	252	182	—	173
31	4	56	40	221	180	—	172
32	1	59	40	180	—	—	172

Fig. 4.

Fig. 3.

Nr.	Composizione in percento in peso Ag	Sb	Pb	Temperatura del primo gomito	Temperatura del secondo gomito	Temperatura del terzo gomito	Temperatura di arresto eutettico
				Sezione al 50 % di Pb			
33*	44	6	50	602	302	—	—
34	38	12	50	564	390	301	175
35	32	18	50	520	422	280	173
36	25	25	50	480	440	262	172
37	12	38	50	365	220	—	172
38	8	42	50	312	212	—	173
39	6	44	50	283	205	—	173
40	4	46	50	257	200	—	170
41	2	48	50	210	200	—	170
42	1	49	50	204	—	—	170
				Sezione al 60 % di Pb			
43	35	5	60	588°	304°	300°	—
44*	30	10	60	550	390	283	—
45	25	15	60	518	423	270	175
46*	20	20	60	480	438	—	170
47	15	25	60	430	250	—	171
48*	10	30	60	380	235	—	168
49	8	32	60	354	230	—	172
50*	5	35	60	—	224	—	170
51	4	36	60	280	220	—	170
52	2	38	60	—	220	—	170
53	1	39	60	220	—	—	170

Fig. 7.

Fig. 6.

Fig. 5.

Nr.	Composizione in percento in peso Ag	Sb	Pb	Temperatura del primo gomito	Temperatura del secondo gomito	Temperatura del terzo gomito	Temperatura di arresto eutettico
				Sezione al 65 $^0/_0$ di Pb			
54	27	8	65	550	302	—	—
55	22	13	65	520	405	288	175
56	17,5	17 5	65	497	425	273	175
57*	13	22	65	430	264	—	170
58	10	25	65	400	258	—	172
59	7	28	65	358	250	—	172
60	2	33	65	—	228	—	170
61	1	34	65	228	—	—	170
62	0,5	34,5	65	236	—	—	172
				Sezione all'80 $^0/_0$ di Pb			
63	18	2	80	530	300	—	—
64*	16	4	80	515	300	—	-
65	14	6	80	502	380	—	—
66*	12	8	80	478°	400°	—	—
67*	10	10	80	452	—	—	—
68	8	12	80	410	—	—	170°
69	6	14	80	372	—	—	170
70	4	16	80	310	—	—	168
71	2	18	80	—	—	—	170
72	1	19	80	260	—	—	170

Nr.	Composizione in percento in peso			Temperatura del primo gomito	Temperatura del secondo gomito	Temperatura del terzo gomito	Temperatura di arresto eutettico
	Ag	Sb	Pb				
				Sezione all'86 % di Pb			
73*	12	2	86	485	300	—	—
74	10	4	86	460	300	—	—
75	8	6	86	440	380	300	—
76	6	8	86	404	290	—	—
77	4	10	86	360	280	—	—
78	2	12	86	325	275	—	168
79	1	13	86	278	278	—	165
				Sezione al 90 % di Pb			
80	9	1	90	455	301	—	—
81	8	2	90	445	302	—	—
82*	7	3	90	427	300	—	—
83	6	4	90	412	300	—	—
84*	5	5	90	390	300	—	—
85	4	6	90	375	296	—	—
86	3	7	90	332	294	—	—
87	2	8	90	309	292	—	—
88	1	9	90	290	—	—	—
				Sezione al 92 % di Pb			
89	6	2	92	416°	300°	—	—
90	4	4	92	360	300	—	—
91	2	6	92	310	300	—	—

Nr.	Composizione in percento in peso Ag	Sb	Pb	Temperatura del primo gomito	Temperatura del secondo gomito	Temperatura del terzo gomito	Temperatura di arresto eutettico
	Sezione al 95 % di Pb						
92	4	1	95	360	300	—	—
93*	3,5	1,5	95	345	300	—	—
94	3	2	95	324	300	—	—
95	2	3	95	312	300	—	—
96	1	4	95	295	—	—	—
	Sezione al 97 % di Pb						
97	2	1	97	304	—	—	—
98	1,5	1,5	97	305	—	—	—
99	1	2	97	309	—	—	—
	Sezione al 98 % di Pb						
100	1,5	0,5	98	304	—	—	—
101	1	1	98	308	—	—	—
102	0,5	1,5	98	310	—	—	—

Con i dati riportati nella tabella si possono costruire i diagrammi delle sezioni tagliate attraverso al triangolo parallelamente al lato Ag-Sn.

Alcuni di questi diagrammi sono riprodotti nelle fig. 2, 3. 4, 5, 6, 7, 8.

La proiezione sul piano delle superficie di separazione primaria, delle curve monovarianti e dei punti invarianti del diagramma nello spazio del sistema Ag-Sn-Pb. quale si ricava dalle espe-

rienze sopra riportate, è riprodotta nella fig. 9. Questa differisce dallo schema della fig. 1 solo per la posizione delle curve di equilibrio, e per la estensione delle superficie di separazione.

Fig. 8.

L'andamento delle curve di equilibrio quale è disegnato nella fig. 9 è confermato dall'esame microscopico delle leghe. Il fotogramma 7 (Tavola I) della lega 20 — l'attacco di questa e delle altre leghe è stato fatto con soluzione alcoolica di acido acetico, — che appartiene alla sezione al 30 % di Pb e che contiene l'1 % di Ag, non presenta Ag_3Sn primario, mentre Ag_3Sn primario si trova nella lega al 2 % di Ag. D'altra parte i fotogrammi:

23 della lega 86 composta di gr. 3 Ag, 90 Pb, 7 Sn,
20 » » 71 » » » 2 Ag, 80 Pb, 18 Sn,
17 » » 41 » » » 2 Ag, 50 Pb, 48 Sn,
22 » » 78 » » » 2 Ag, 86 Pb, 12 Sn,

presentano nettamente cristalli di Ag_3Sn, mentre i fotogrammi:

21 della lega 72 composta di gr. 1 Ag, 80 Pb, 19 Sn,
18 » » 42 » » » 1 Ag, 50 Pb, 49 Sn,
14 » » 32 » » » 1 Ag, 40 Pb, 59 Sn,

non presentano più cristalli primari di Ag_3Sn. Perciò nelle sezioni studiate mentre le leghe col 2 % di Ag già appartengono al campo di separazione primaria di Ag_3Sn — come ho potuto osservare anche in altre leghe di cui non sono riportati i fotogrammi — le leghe con l'1 % non vi appartengono più, e le curve monovarianti vengono così ad avere un decorso quasi parallelo al lato Pb-Sn del triangolo.

Dei tempi di arresto della temperatura a 300°, punto di trasformazione, e a 174°, punto eutettico, non ho tenuto conto. Le leghe che presentano un arresto a 300° sono limitate ad un campo ristretto di concentrazioni, e non si può ricavare da esse nessuna precisa indicazione sulla posizione del punto di trasformazione. D'altra parte, per un campo piuttosto esteso di concentrazioni, nelle vicinanze dell'eutettico ternario, le leghe liquide incontrano le superficie di cristallizzazione secondaria a temperature che diffa-

risoono di poco da quella del piano eutettico orizzontale, e in queste condizioni riesce difficile apprezzare esattamente sulle curve i tempi di fermata. Del resto la composizione dell'eutettico ternario differisce tanto poco da quella del binario Sn+Pb, che solo con

Fig. 9.

l'esame microscopico delle leghe di quel campo lo si è potuto con molta approssimazione stabilire.

La posizione del punto di trasformazione è stata ricavata graficamente. L'eutettico Pb+Ag è fra il 97 e il 98 % di Pb: da

questo punto parte la curva monovariante che incontra la sezione al 97 % di Pb a circa il 2 % di Ag, la sezione al 95 % a circa l'1 % di Ag, e quindi continua quasi parallelamente al lato Pb-Sn fino all'eutettico ternario. Prolungando ora la curva di formazione di Ag_3Sn, il punto dove le due curve si incontrano si può con molta approssimazione assumere come punto di trasformazione nel sistema ternario. Neppure l'esame microscopico può portare ad un risultato più preciso dell'interpolazione grafica, perchè le leghe di quelle vicinanze non si differenziano notevolmente fra loro.

La composizione dell'eutettico ternario l'ho stabilita, come ho detto, con l'esame microscopico delle leghe.

Le due curve monovarianti si incontrano nelle vicinanze dell'eutettico binario Sn+Pb. Ho perciò studiate ed esaminate ai microscopio varie leghe di quel campo: la lega di cui la struttura è riprodotta nel fotogramma 8 solidifica tutta a 174° e si può con molta approssimazione assumere per la lega eutettica. Essa contiene stagno e piombo nelle proporzioni dell'eutettico binario e l'1 % di Ag. La lega che ha una composizione immediatamente vicina, che contiene cioè Sn e Pb pure nelle proporzioni dell'eutettico e il 2 % di Ag, presenta nettamente formati grandi cristalli di Ag_3Sn. Il fotogramma 9 riproduce la costituzione di questa lega.

Perciò si può assumere come composizione molto probabile dell'eutettico ternario: 63,41 % Sn, 35,59 % Pb, 1 % Ag.

Stabilita così la posizione delle curve e dei punti di equilibrio riesce facile capire come procede la cristallizzazione delle leghe appartenenti ai vari campi del triangolo. Essa si compie sostanzialmente nella maniera che ho indicata avanti per lo schema della fig. 1. Solo occorre fare le debite modificazioni per la forma e l'estensione diversa delle curve e delle superficie di cristallizzazione

La *fg* ha un andamento molto piano — per l'eutettico Pb+Ag ho trovato 304° come temperatura di equilibrio, e per il punto di trasformazione 300° — ed è molto breve; perciò tutte le leghe che iniziano la cristallizzazione secondaria sulla *fg* hanno un secondo gomito che è invece effettivamente un arresto quasi sempre alla stessa temperatura (300°).

Nelle leghe del campo *a* Ag_3Sn *g* la formazione di Ag_3 Sn non ha luogo in modo completo, in maniera che esse, invece di conti-

nuare a spostarsi lungo la *bg* una volta raggiuntala, e arrivare in *g*, si comportano come le leghe del campo attiguo $b\ Ag_3Sn\ g$, cioè ad un certo punto la abbandonano e giungono sulla superficie di separazione primaria di Ag_3Sn. Perciò in questo campo si trovano arresti della temperatura in corrispondenza dell'eutettico ternario, arresti che non si osserverebbero se durante la solidificazione si stabilisse continuamente equilibrio fra la lega ancora fusa e i cristalli misti (Ag Sn).

In tutto il resto la cristallizzazione procede nella maniera che ho già descritta.

La posizione e l'estensione delle superficie secondarie di cristállizzazione e del piano eutettico orizzontale si ricavano senz'altro dai diagrammi delle sezioni che sono riprodotti nelle fig. da 2 a 8.

I risultati dell'analisi termica li ho confortati con lo studio micrografico delle leghe. Queste sono state attaccate tutte con una soluzione alcoolica al 10 °/₀ di acido acetico: i più resistenti sono i cristalli che contengono argento, i meno quelli che contengono piombo, i cristalli di stagno sono più attaccati dei primi e meno dei secondi.

Le leghe di cui sono riportate nelle tavole i fotogoammi hanno le seguenti composizioni:

Fig.	Ag	Sn	Pb	Ingrandimento
1	80	10	10	70 diam.
2	60	30	10	125 »
3	40	50	10	70 »
4	10	80	10	70 »
5	50	20	30	70 »
6	20	50	30	70 »
7	1	69	30	70 »
8	1	63,41	35,59	70 »
9	2	62,77	25,23	70 »
10	40	20	40	125 »
11	20	40	40	70 »
12	10	50	40	55 »
13	5	55	40	55 »
14	1	59	40	70 »
15	32	18	50	70 »
16	12	38	50	70 »
17	2	48	50	70 »
18	1	49	50	70 »
19	14	6	80	70 »
20	2	18	80	70 »
21	1	19	80	70 »
22	2	12	86	70 »
23	3	7	90	70 »

La lega 1 (fig. 1 - Tavola I) è costituita di due soli componenti. cristalli misti chiari di Ag e Sn, e cristalli misti oscuri di Pb e Sn. Le fig. 2, 5, 10 e 15 (Tavole I e II) rappresentano leghe appartenenti al campo in cui alla formazione di Ag_3Sn per reazione fra massa fusa e cristalli separatisi succede la cristallizzazione primaria di Ag_3Sn. Vi si trovano perciò cristalli chiari di Ag_3Sn secondario e primario immerso in una massa scura, che risulta — come si vede nelle figure 5 e 10 — di due costituenti, quello che si separa sulla curva monovariante e quello che cristallizza alla temperatura eutettica. Quello che si separa lungo la curva monovariante risulta di cristalli misti di piombo e stagno quasi puri, e questo conferma il decorso della curva che è quasi aderente alla curva di fusione del sistema binario Pb-Sn.

Le leghe riprodotte nelle fig. 3 e 4 (Tavola I) appartengono al campo in cui alla cristallizzazione primaria ne segue una secondaria di Sn e Ag_3Sn. Anche qui la struttura del componente secondario, che è Sn quasi puro, conferma la posizione della curva di equilibrio quasi aderente alla curva di fusione di Pb + Sn.

Le fig. 6, 11, 12, 13, 16 (Tavole I e II) riproducono la struttura di leghe appartenenti al campo in cui alla cristallizzazione primaria di Ag_3Sn succede la secondaria dei cristalli misti di piombo e stagno e di Ag_3Sn.

Roma - Istituto Chimico della R. Università.

Responsabile Emanuele Paternò

Roma - Tipografia Italia, via Ripetta, 39

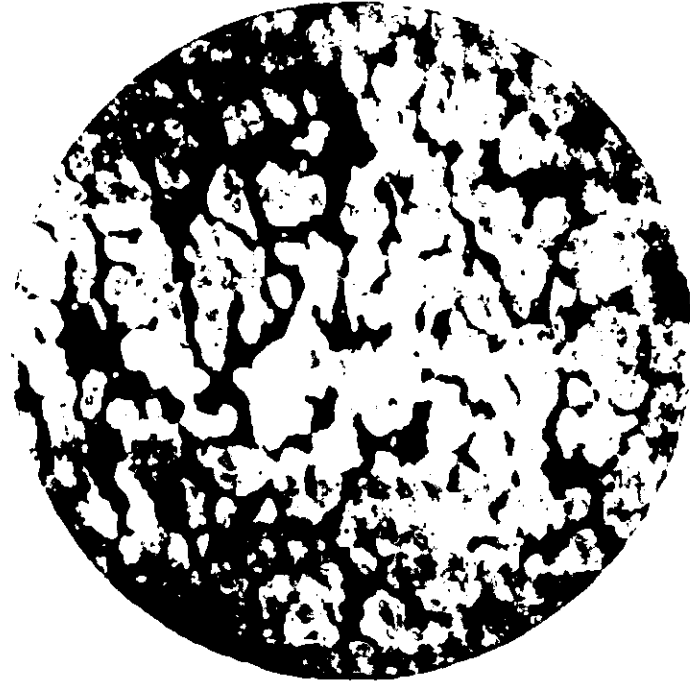



Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

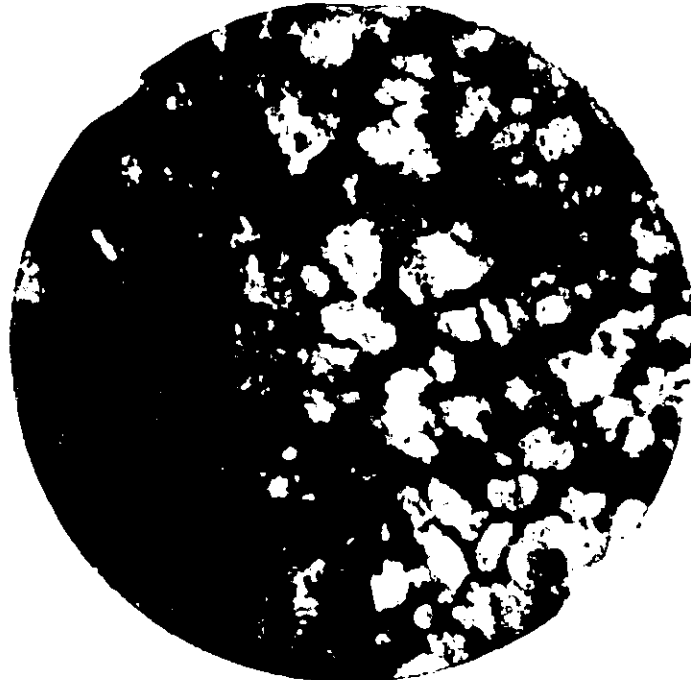



Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Tavola II

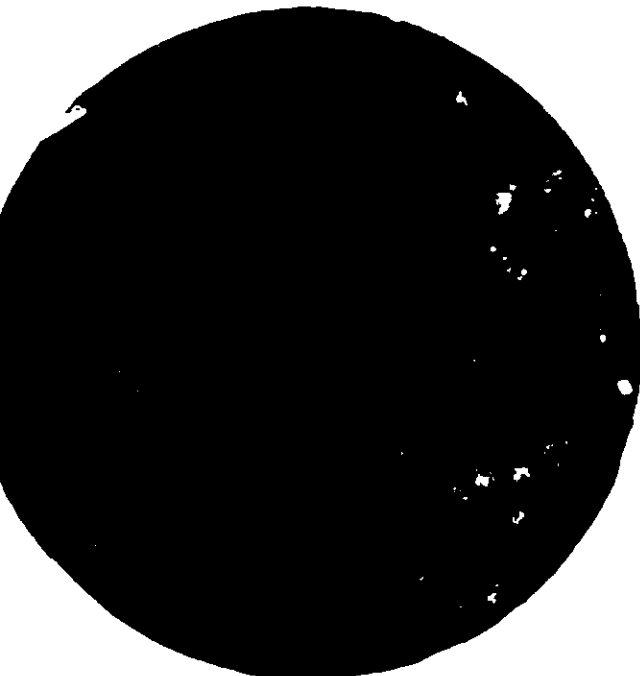
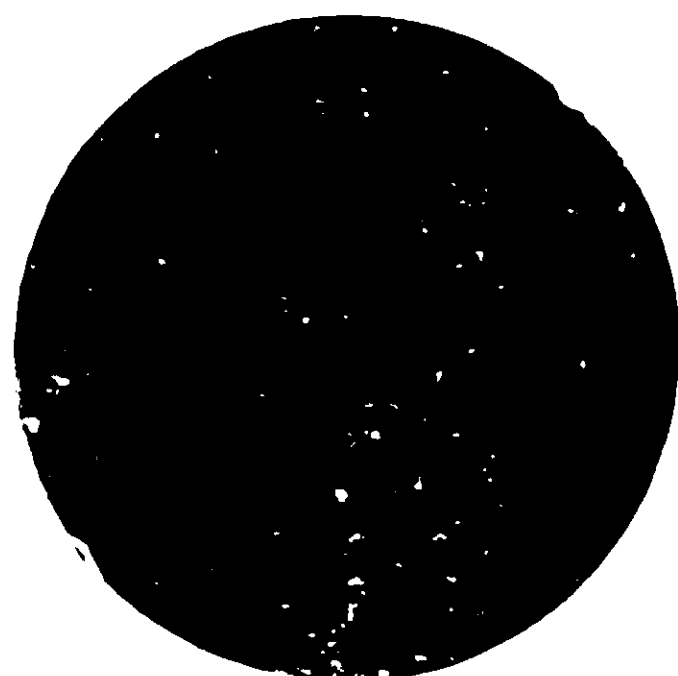
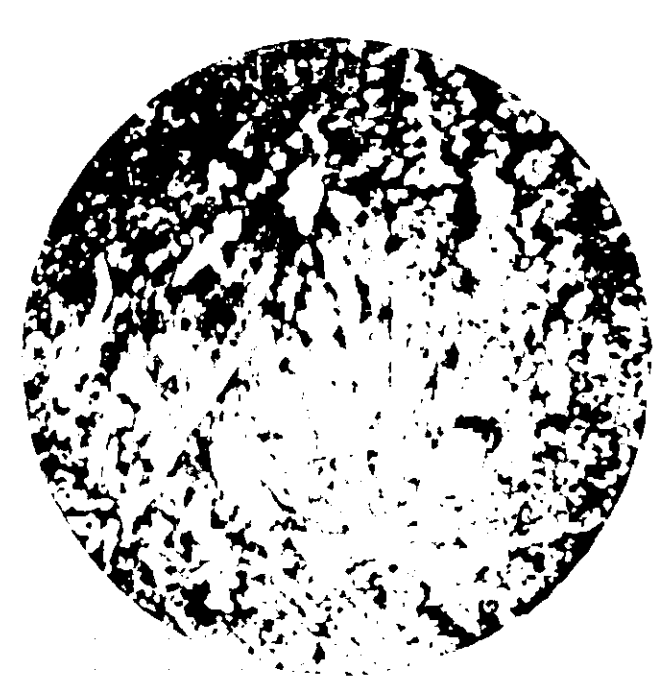
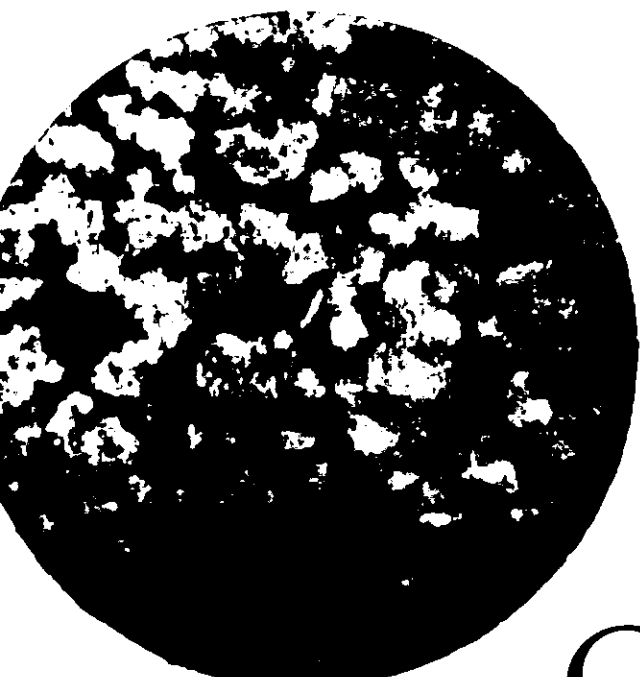
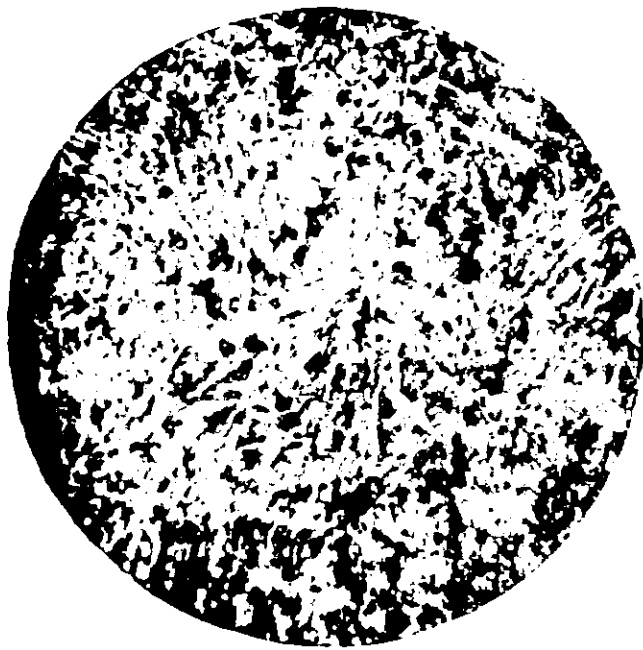



Fig. 13

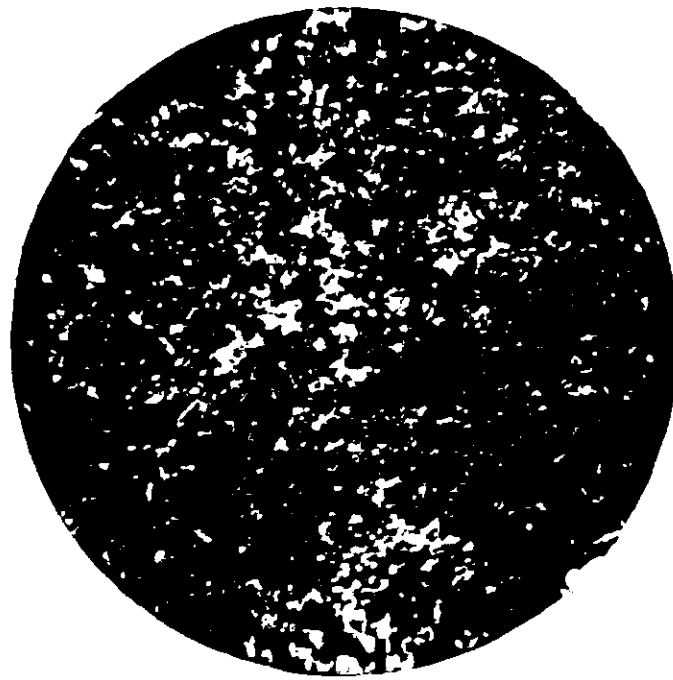



Fig. 14

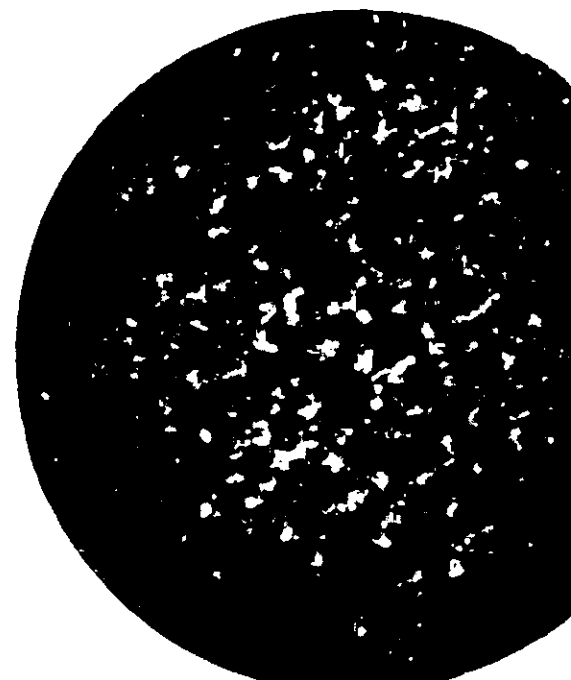



Fig 15

Fig 16

Fig. 17

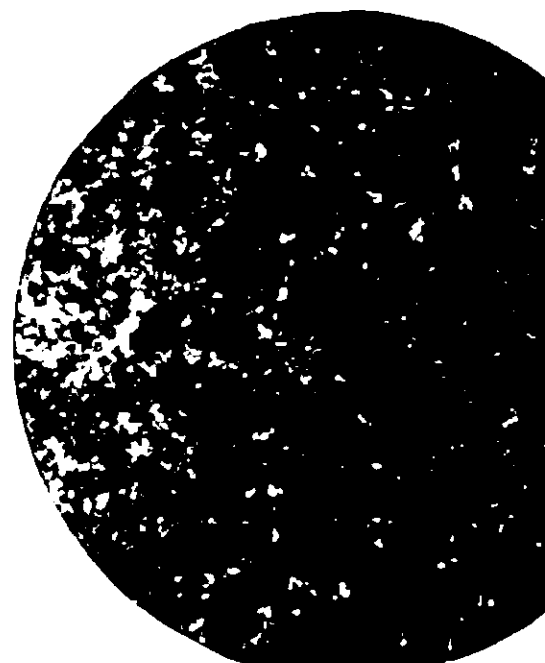



Fig. 18

Fig. 19

Fig 20

Fig. 21

Fig. 22

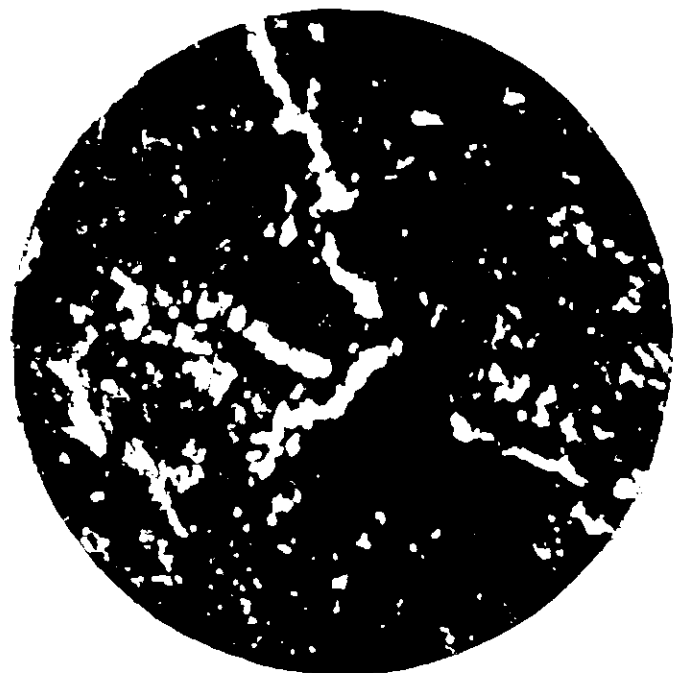
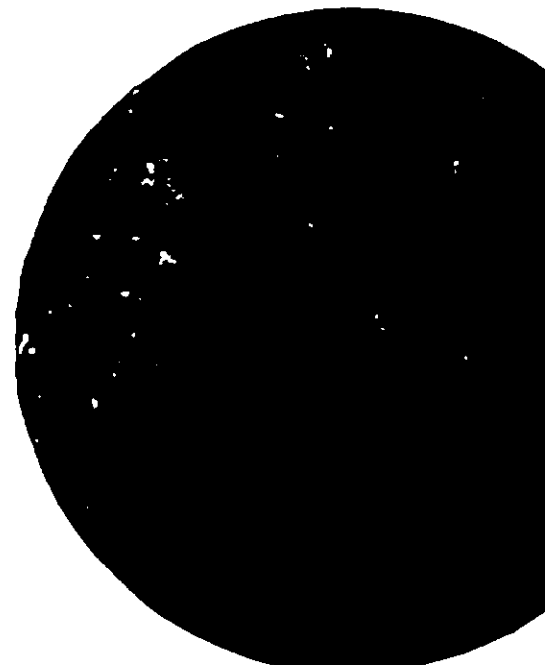
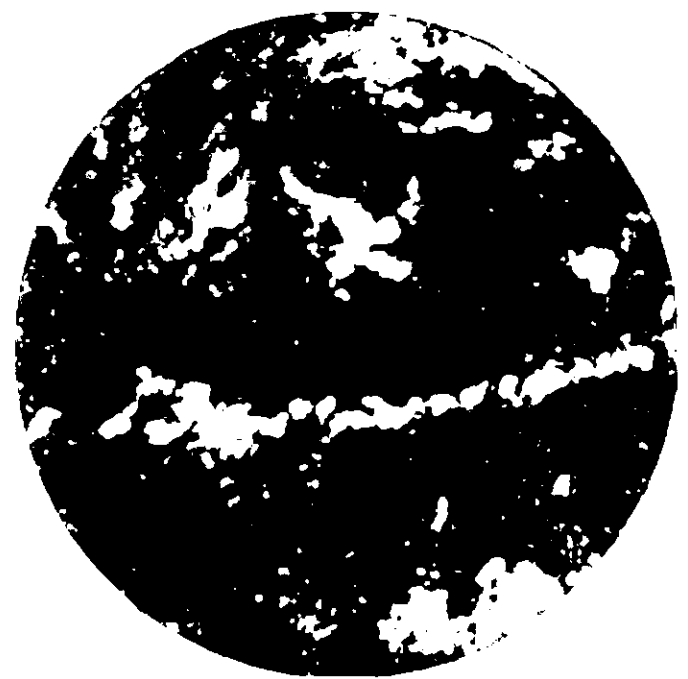



Fig. 23

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XLI - VOLUME XLI - 1911

PARTE SECONDA

ROMA
PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA
Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLI

PARTE SECONDA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 19 settembre 1911)

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 20 ottobre 1911).

FASCICOLO III.

(Pubblicato il 20 ottobre 1911).

FASCICOLO IV.

(Pubblicato il 5 dicembre 1911).

FASCICOLO V e VI.

(Pubblicato il 15 gennaio 1912).

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sul meccanismo d'apertura dell'anello piceanico nei derivati del pinene.

Nota di GUIDO CUSMANO.

(Giunta li 9 ottobre 1910).

L'orto-idrossilamminossima dell'α-pinene (formola I) da me descritta in una recente Nota [1] può eliminare il gruppo ossamminico con risultati diversi, a seconda ch'essa si tratti con gli alcali o con gli acidi, giungendosi rispettivamente al nitroso-pinene (formola II) o all'ossi-idrocarvossima (formola III).

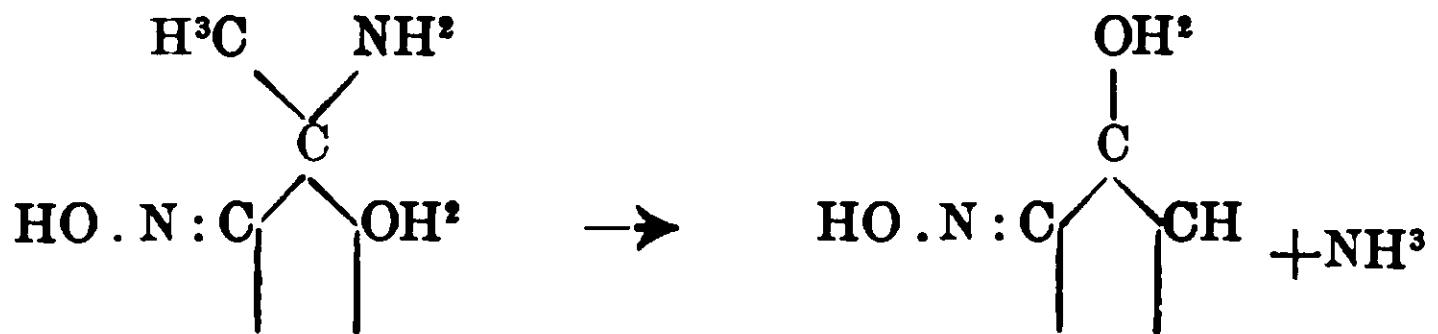
I) H^3C NH . OH — C — HO . N : C — CH — C — H^2C HC CH CH^2 — CH

II) CH^2 — C — HO . N : C — C — C — H^2C HC CH CH^2 — CH^2

III) CH^2 — C — HO . N : C — CH — H^2C — CH^2 — CH — $(H^3C)^2$:C—OH

[1] Gazz. chim. ital XL (1910).

La prima di tali reazioni trova riscontro tra le nitrolammine, composti ottenuti da Wallach, trattando i nitrosoclururi con ammoniaca o ammine e i quali, in molti casi [1], per azione di nn eccesso di base, si decompongono come indica lo schema:

$$\begin{array}{c} H^3C \quad NH^2 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ HO.N:C\diagup\diagdown OH^2 \\ | \qquad | \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} OH^2 \\ | \\ C \\ HO.N:C\diagup\diagdown CH \\ | \qquad | \end{array} + NH^3$$

È, invece, notevole la reazione tra l'idrossilamminossima e gli acidi, reazione che avviene con mezzi blandissimi (acido acetico od ossalico in soluzioni assai diluite) e con rendimento teorico. Essa ricorda il passaggio dall'idrato di pinene all'α-terpineolo; tuttavia, aggiungo subito, che a me non sembra si possa interpretare il meccanismo della reazione come Wallach vuole per quel caso.

L'A. ha trovato [2] che la trasformazione dell'idrato di pinene in cisterpina non avviene direttamente mediante una semplice addizione d'acqua all'anello tetrametilenico, sibbene a traverso l'α-terpineolo:

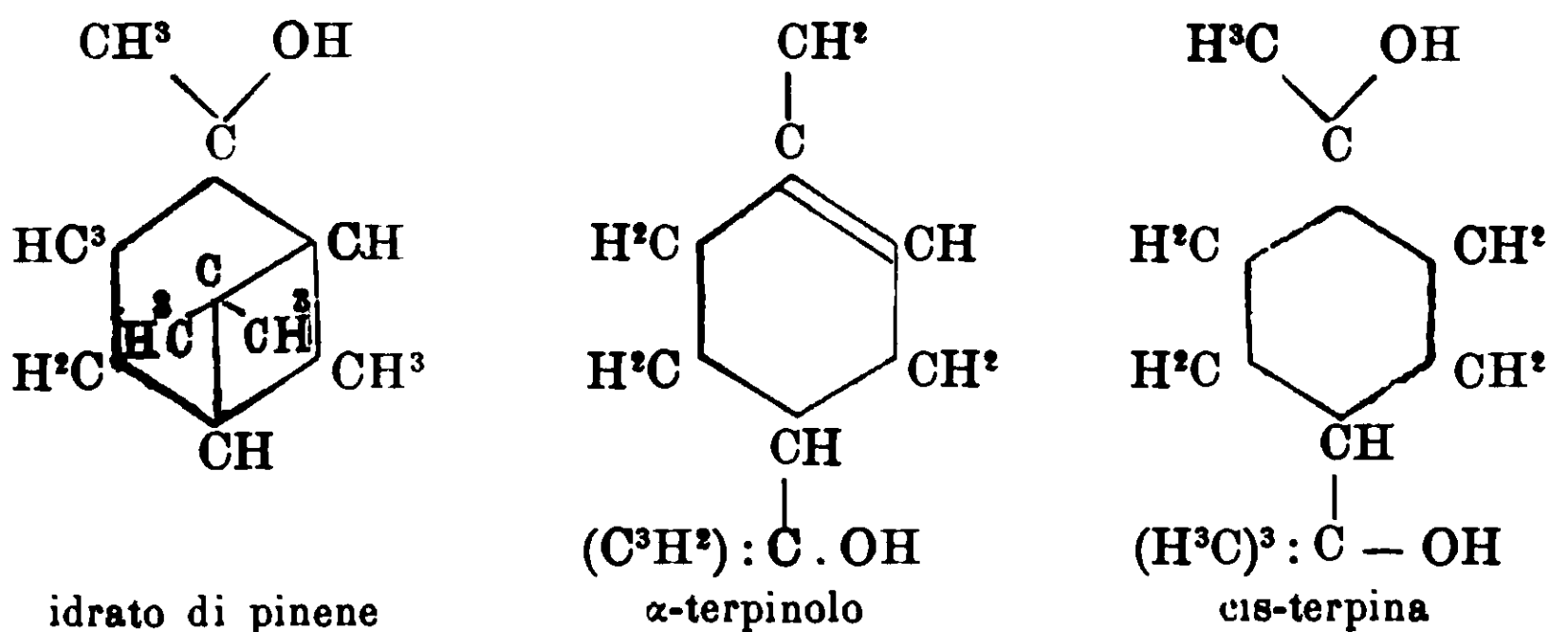
CH³ OH — C — HC³ CH — C — H³C CH² — H²C CH³ — CH

idrato di pinene

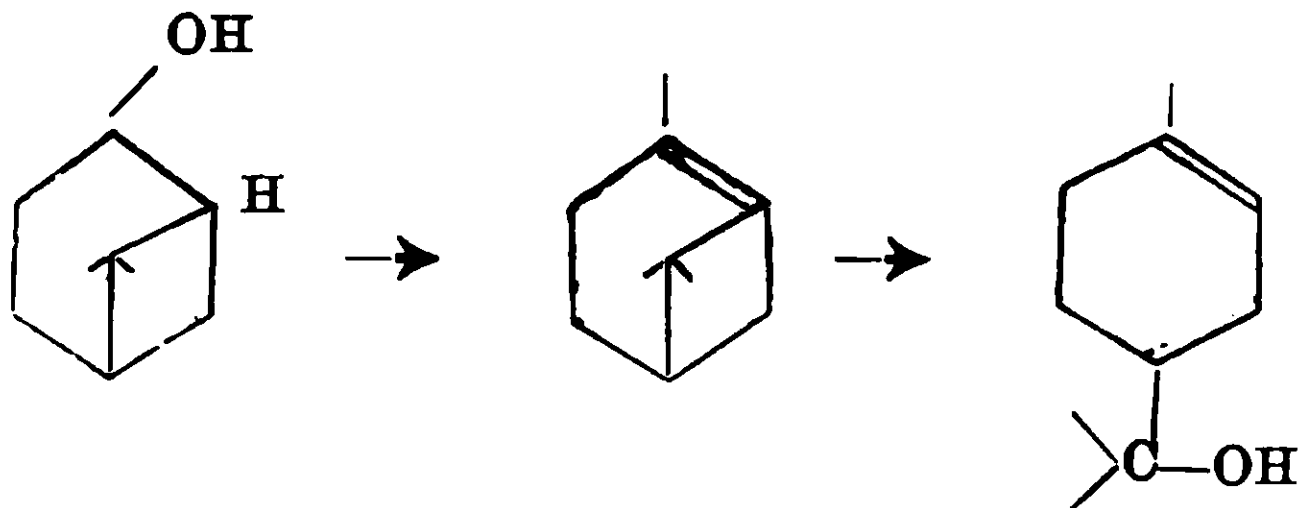
CH² — C — H²C CH — H²C CH² — CH — (C³H²) : C . OH

α-terpinolo

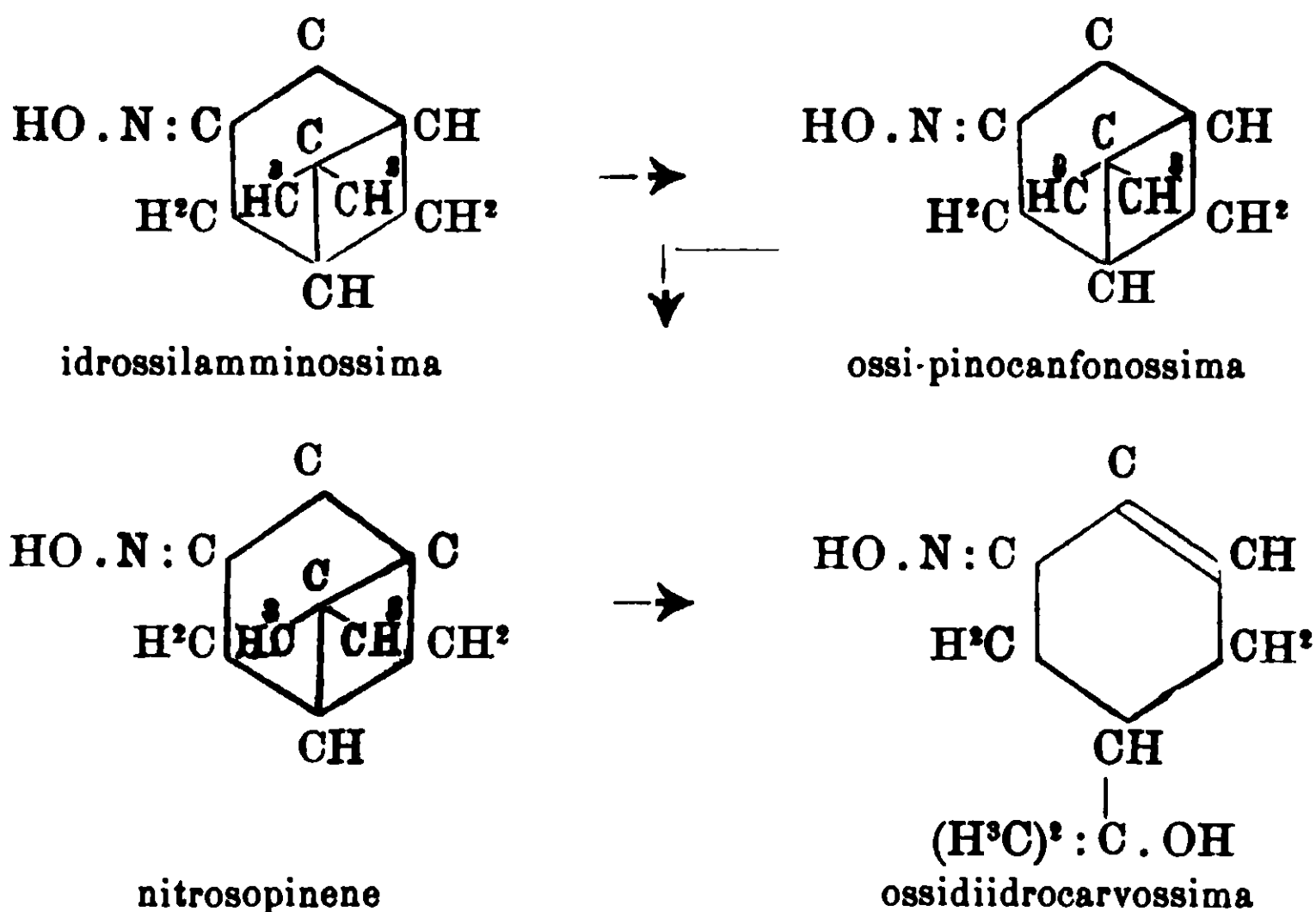
H³C OH — C — H²C CH² — H²C CH² — CH — (H³C)³ : C — OH

cis-terpina

Egli spiega questo fatto, ammettendo che, *in prima fase*, l'idrato di pinene elimini acqua fra l'ossidrile e l'idrogeno del carbonio terziario vicino; allora il carbonio quaternario, così generato, indebolirebbe tanto l'anello tetrametilenico da renderne possibile, *in una seconda fase*, l'apertura con una addizione d'acqua. Ciò è mostrato dai seguenti schemi:

(2) Ann. *268*, 219 e *270*, 186.

(3) Ann. *360*, 85-86.

Ora, ecco a quali conclusioni si arriva, applicando questo meccanismo alla trasformazione, mediante gli acidi, dell'idrossilamminossima del pinene in ossi-idrocarvossima:

idrossilamminossima → ossi-pinocanfonossima

nitrosopinene → ossidiidrocarvossima

Uno dei composti intermedi, cioè, sarebbe il nitrosopinene, Questo composto, invece, non apparisce nella reazione descritta, come, d'altra parte, non si forma ossi-diidrocarvossima accanto ai nitrosopinene nella reazione dell'idrossilamminossima con gli alcali. Il comportamento del nitrosopinene di fronte agli acidi è stato largamente studiato: v. Baeyer ([1]) ha osservato la sua trasformabilità in carvacrolo, mediante l'acido cloridrico diluito; O. Wallach ([2]) ha ottenuto da esso il chetone corrispondente (carvopinone), eliminando il gruppo ossimico con acido ossalico e inoltre, il carvone, facendo agire l'acido cloridrico nella sua soluzione acetica. Io stesso ho ripetuta sul nitrosopinene l'azione degli acidi,

([1]) B. *28*, 646.
([2]) Ann. *346*, 231.

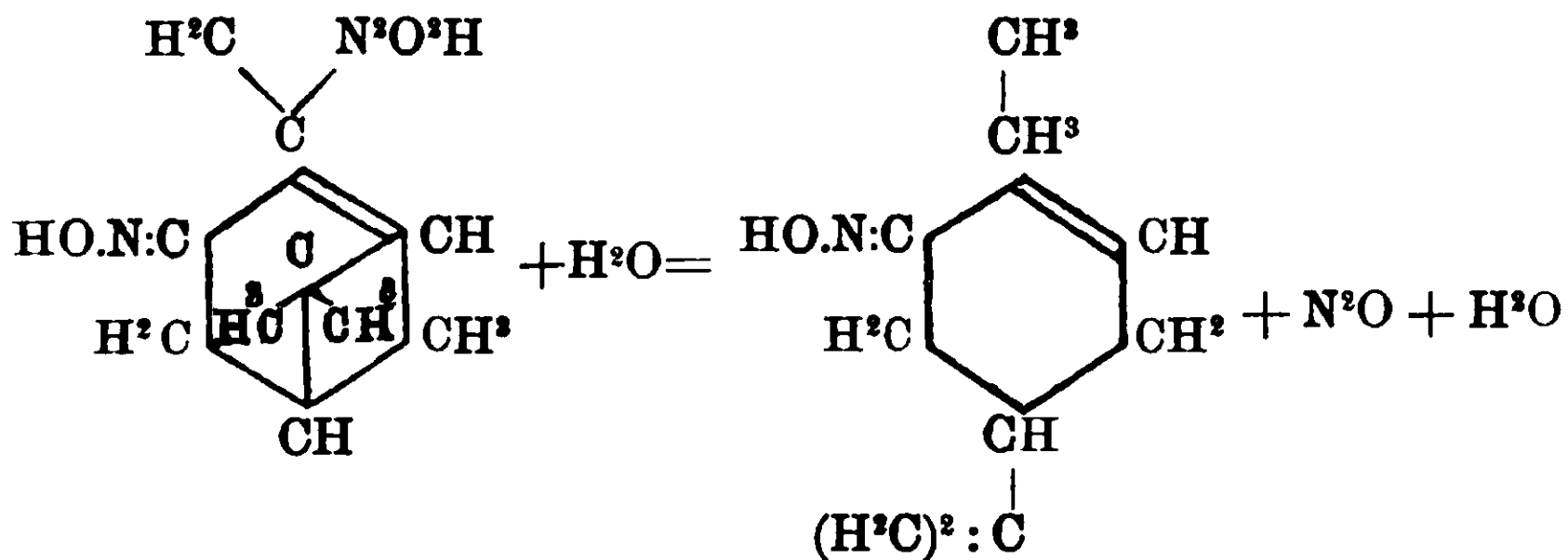
nelle medesime condizioni impiegate per l'idrossilamminossima del pinene. Ma in tutti questi casi, come pure nel processo di preparazione [1] del nitrosopinene dal nitrosocloruro corrispondente, non si è verificata *mai* la presenza di ossi-diidrocarvossima, nè di carvossima (la quale facilmente deriva dalla prima). Si può dire, che il nitroso-pinene rimanga piuttosto stabile di fronte ai mezzi blandi e si demolisce di fronte ai mezzi energici. Come si è visto, invece, l'idrossilamminossima del pinene si trasforma facilmente conservando intatto il gruppo ossimico: è quindi da dubitare che in essa l'apertura dell'anello tetrametilenico si faccia nel modo immaginato da Wallach, cioè, in questo caso, a traverso la formazione di nitroso-pinene.

Allo scopo di chiarire i fatti riferiti, mi sono proposto di eliminare il gruppo ossamminico dell'idrossilamminossima del pinene nelle condizioni più blande possibili, per isolare i prodotti che si formano nelle varie fasi della trasformazione del composto stesso. sino all'apparire dell'ossidi-idrocarvossima. Tutto ciò poteva riuscire più agevole partendo, invece che dall' idrossilamminossima (la quale, d'altra parte, di fronte a certi agenti reagisce con troppa lentezza), dall'isonitrammina corrispondente. E' noto infanti, che le isonitrammine, in molti casi, perdono il gruppo azotato anche spontaneamente o per azione dell'acido acetico diluito e persino [2] dell'acido carbonico; e inoltre che, se per alcune isonitrammine, come specialmente fra le alifatiche e le aromatiche, la decomposizione è complicata, per altre decorre tutta in un senso, cioè il gruppo isonitramminico viene sostituito semplicemente dall'ossidrile.

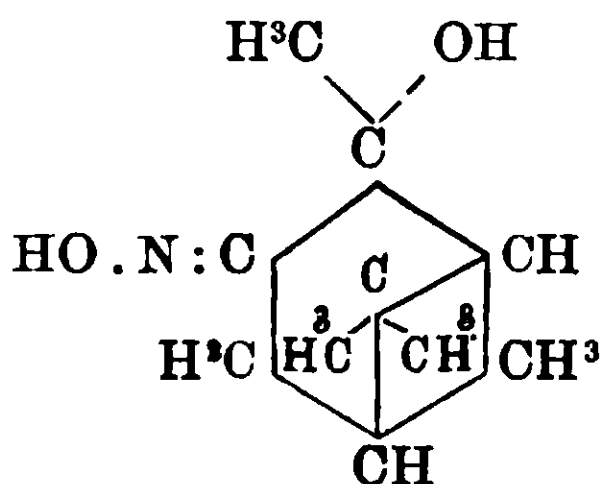
Ora per azione dell'acido nitroso sulla idrossilamminossima del pinene, come ho mostrato in una Nota preceddnte [3], solo il gruppo ossamminico viene da prima attaccato e si ha, così, l'isonitrammina. Questa è una sostanza ben cristallizzata e relativamente stabile e che a secco si decompone alla temperatura di 127°. Tuttavia in altre condizioni, come io speravo, la decomposizione è relativamente facile; così in seno all'acqua già per riscaldamento su b. m. dà nettamente ossi-diidrocarvossima e ossidulo d'azoto:

(1) Ann. *268*, 198.
(2) Mahla, B. *36*, 484-90.
(3) R. A. L. Vol. XIX (1910), 747.

$H^2C \quad N^2O^2H$ / C
HO.N:C — C — CH $+ H^2O =$ HO.N:C — CH
H^2C $\overset{8}{HC}$ $\overset{8}{CH}$ CH^2 — H^2C CH^2 $+ N^2O + H^2O$
CH — CH

CH^2 | CH^3 ; CH | $(H^2C)^2$: C

La medesima reazione si ha lentamente a freddo e rapidamente verso i 100° per azione di poco acido acetico diluito. Come si vede, fin qui l' isonitrammina non dà nulla di diverso dall'originaria idrossilamminossima.

Ma a risultati più interessanti, però, si perviene impiegando, come agenti della decomposizione, gli alcali. Le soluzioni acquose dei sali di sodio o di potassio dell' isonitramminossima lasciate a temperatura ordinaria, sviluppano ossidulo d'azoto e forniscono insieme con nitroso-pinene un prodotlo nuovo, un'ossima alcool isomero con l'ossi-diidrocarvossima, oioè l'o-ossipinooanfonossima (ossima del pineneidrato):

$H^3C \quad OH$ / C
HO . N : C — C — CH
H^2C $\overset{8}{HC}$ $\overset{8}{CH}$ CH^3
CH

Questo composto spiega molti fatti. Esso rimane inalterato di fronte agli alcali: quindi, *il nitroso pinene che si ritrova al suo fianco, non si forma da esso.* Se ne deduce, che in presenza d'alcali la decomposizione dell'isonitramminossima prende due vie:

o il gruppo isonitramminico viene eliminato allo stato di acido iponitroso, con formazione di un doppio legame, allo stesso modo come l'acido cloridrico dai nit oso-cloruri, e allora si arriva al nitroso-pinene;

o il gruppo isonitramminico viene eliminato allo stato d'acido iponitroso per idrolisi e allora si perviene all'o-ossipinocanfonossima.

Dei due prodotti solidi immediati della decomposizione provocata dagli alcali, l'uno, il *nitroso-pinene non è trasformabile ulteriormente;* l'altro *l'ossima del pinene idrato*, all'opposto, per azione

degli acidi acetico od ossalico diluiti *si cambia quantitativamente nell'isomero ossi-diidrocarvossima*.

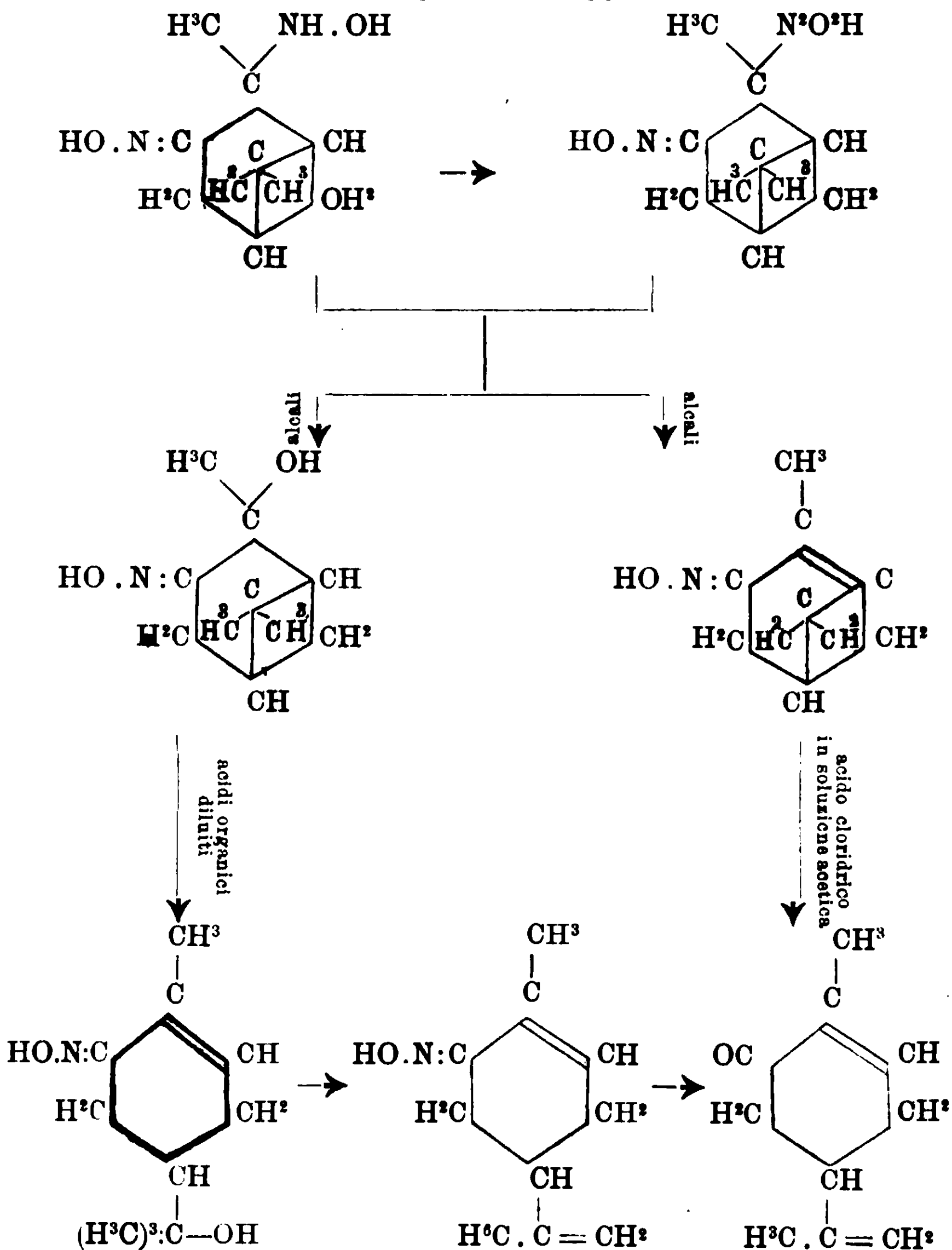
L'ossima del pinene idrato sarà quindi anche da ritenere, quale prodotto immediato dell'azione degli acidi diluiti sull'idrossilamminossima del pinene e sull' isonitrammina relativa — prodotto immediato che però non si riesce a isolare, causa la sua grande instabilità nei mezzi. Allora, mettendo in relazione i risultati ottenuti per mezzo degli alcali con quelli ottenuti per mezzo degli acidi, le trasformazioni dell' idrossilamminossima del pinene e rispettivamente dell' isonitramminossima si potranno rappresentare come segue:

H^3C NH.OH — C — HO.N:C, C, CH, H^2C, HC, CH, OH^2, CH → H^3C N^2O^2H — C — HO.N:C, C, CH, H^2C, HC, CH, CH^2, CH

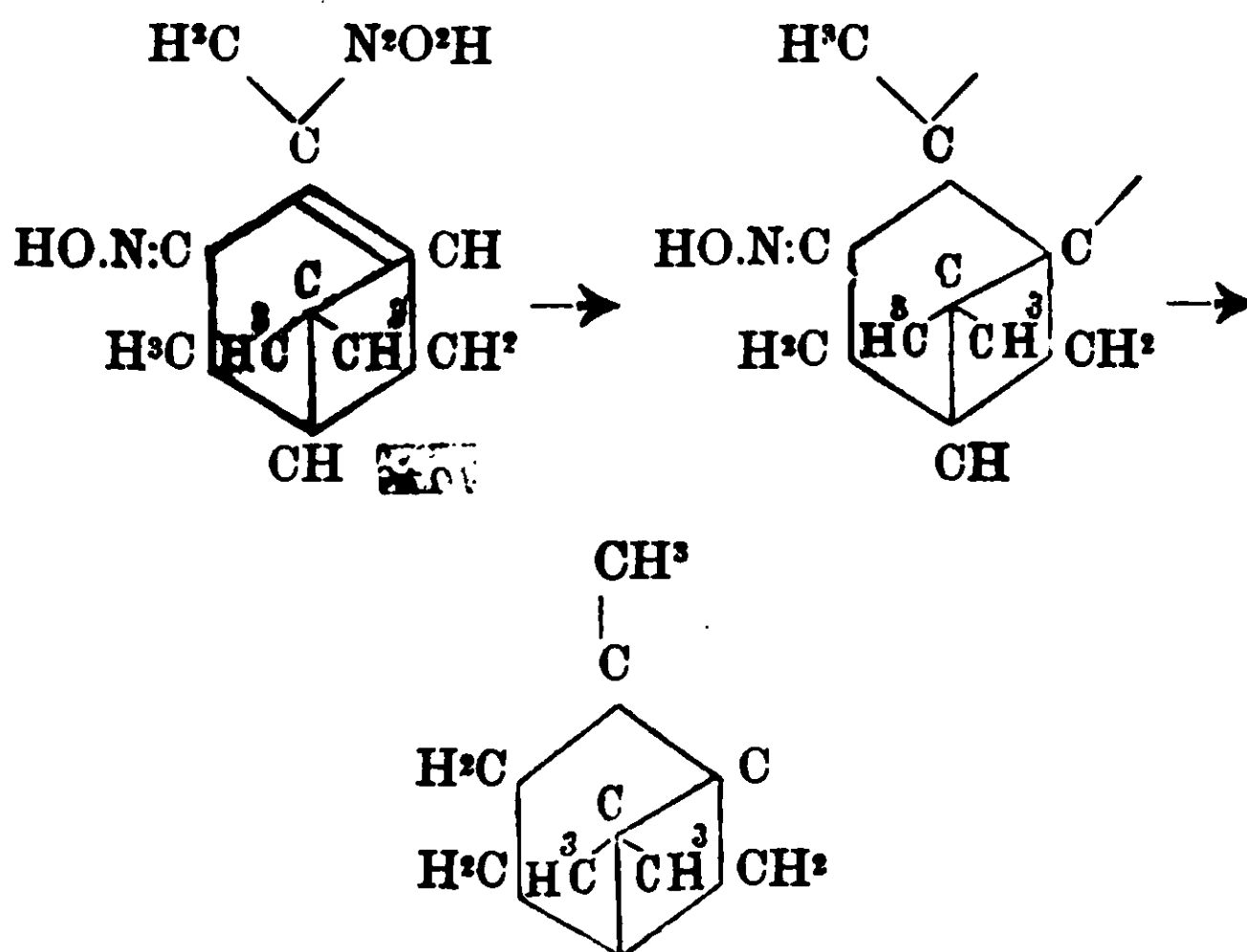
alcali ↓ alcali ↓

H^3C OH — C — HO.N:C, C, CH, H^2C, HC, CH, CH^2, CH CH^3 — C — HO.N:C, C, C, H^2C, HC, CH, CH^2, CH

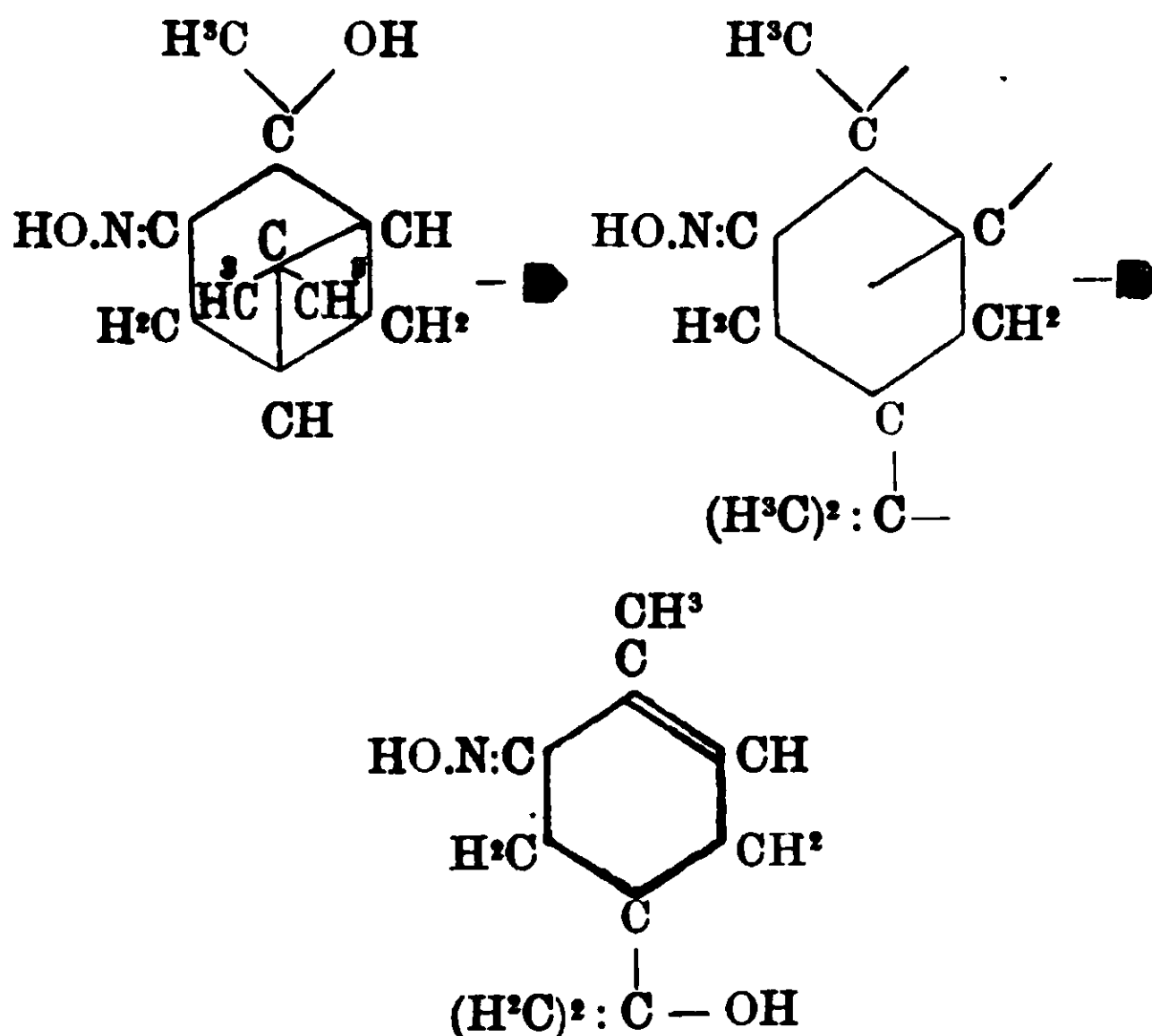
↓ acidi organici diluiti ↓ acido cloridrico in soluzione acetica

CH^3 — C — HO.N:C, CH, H^2C, CH^2, CH — $(H^3C)^2$:C—OH → CH^3 — C — HO.N:C, CH, H^2C, CH^2, CH — H^3C.C = CH^2 → CH^3 — C — OC, CH, H^2C, CH^2, CH — H^3C.C = CH^2

Ora, venendo al meccanismo delle relazioni descritte, i risultati differenti cui si giunge dall'isonitramminossima, sotto l'influenza degli alcali, e dall'ossipinocanfonossima sotto quella degli acidi, sono a mio credere, da ascrivere a perturbamenti di vastità differente subiti dalla molecola del pinene, per il distaccarsi degli elementi dell'acido iponitroso in un caso, o dell'acqua nell'altra. Mentre, cioè, la prima di tali reazioni decorrerebbe semplicemente come indica lo schema:

H^3C N^2O^2H — C — $HO.N:C$ — CH — C — H^3C HC CH CH^2 — CH → H^3C — C — $HO.N:C$ — C — C — H^2C HC CH CH^2 — CH →

CH^3 — C — H^2C — C — C — H^2C HC CH CH^2

la seconda, invece, provocherebbe *simultaneamente* la rottura del ponte rendendo, così, facile una consecutiva addizione d'acqua:

H^3C OH — C — $HO.N:C$ — C — CH — H^2C HC CH CH^2 — CH → H^3C — C — $HO.N:C$ — C — H^2C — CH^2 — C — $(H^3C)^2:C-$ →

CH^3 — C — $HO.N:C$ — CH — H^2C — CH^2 — C — $(H^3C)^2:C-OH$

Questa inteıpretazione della trasformazione da me osservata dell'ossipinocaufonossima in ossi-diidrocarvossima, non eontradice ai fatti raccolti dal Wallach sopra l'apertura dell'anello piceanico (nei derivanti del pinene) e dell'anello trimetilenieo (nei derivati del sabisene) [1]; nello stesso tempo, nel mio caso, eselude dai termini di passaggio il nitroso-pinene, composto stabile di fronte agli agenti della trasformazione. e la cui presenza si sarebbe, invece, dovuta ammettere, accettando la spiegazione di quell'A. ohe sopra ho rammentata.

Ricerche sui tetraossibenzeni.

Nota di G. BARGELLINI e LEDA BINI.

(Giunta il 17 novembre 1910).

Nel regno vegetale si trovano alcune sostanze organiche che contengono quattro ossidrili fenici (eterificati o no) uniti allo stesso anello benzenico: gli apioli, la frassetina [2], l'anziarolo [3] e l'iretolo [4] ohe si ha dall'iridina, sono di questo tipo.

I derivati dei tetraossibenzeni sono stati però pochissimo studiati e non si oonoscono neppure i composti più semplici di questa classe. A noi sembrò interessante iniziare una serie di ricerche sintetiche in questo campo, partendosi dai tetraossibenzeni e cercando di giungere a derivati più complessi ohe avessero analogia di costituzione con qualche tipo di sostanze ohe più spesso si ritrovano in natura.

A tale scopo abbiamo intrapreso per ora lo studio del 1-2-3-5 tetraossibenzene dall'etere metilico del quale abbiamo preparato un tetrametossi-acetofenone.

Il tetrametossibenzene fu ottenuto partendo dall'etere trimetilico di pirogallolo ohe per ossidazione con acido nitrico trasformammo in 2-6 dimetossichinone: da questo per riduzione con SO_2

(1) Ann. *360*, 98.

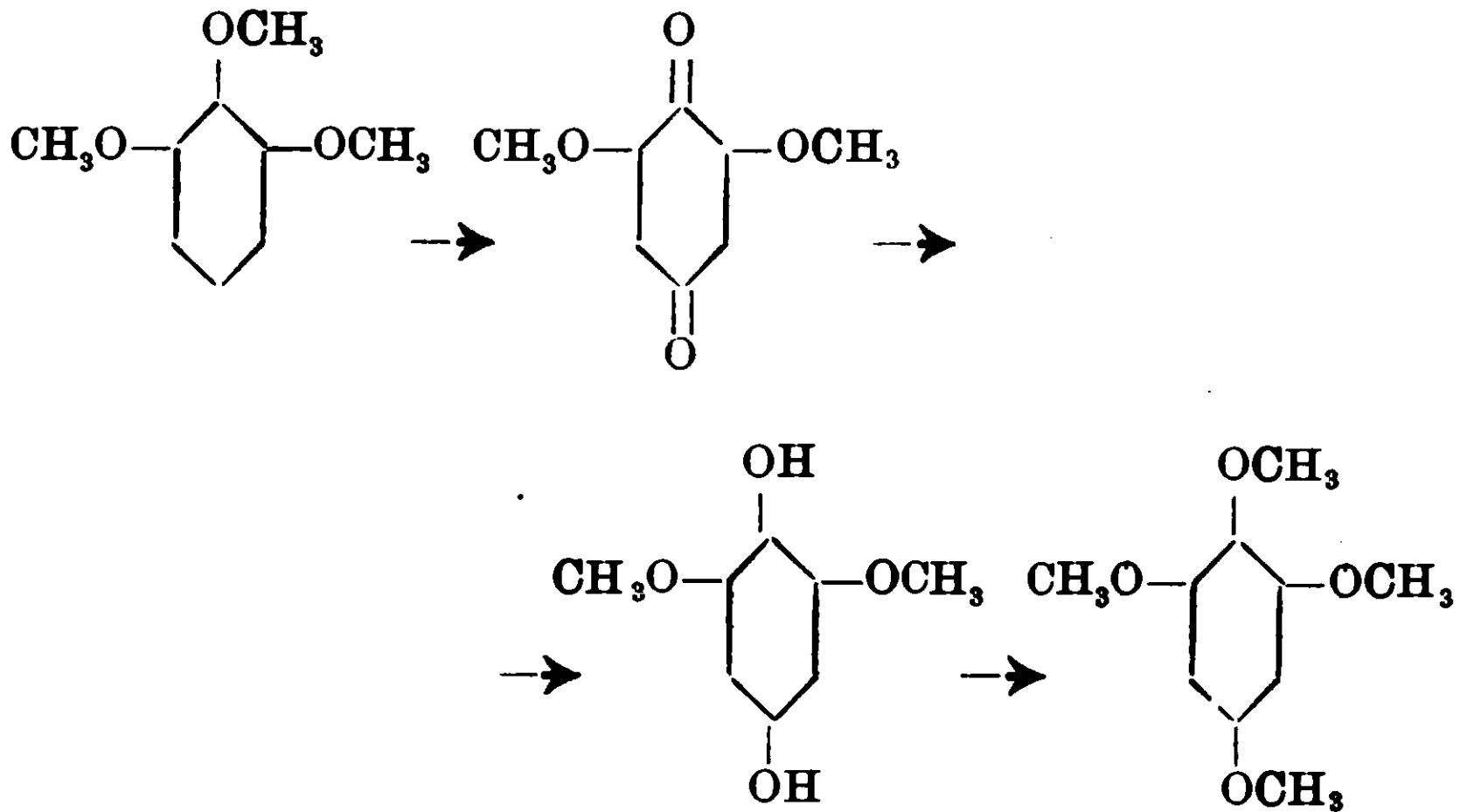
(2) Körner e Biginelli, Gazz. chim. ital. *21*, (2) 452 (1891).

(3) Kiliani, Arch. Pharm., *234*, 444 (1896); Graebe e Suter, A., *340*, 226 (1905).

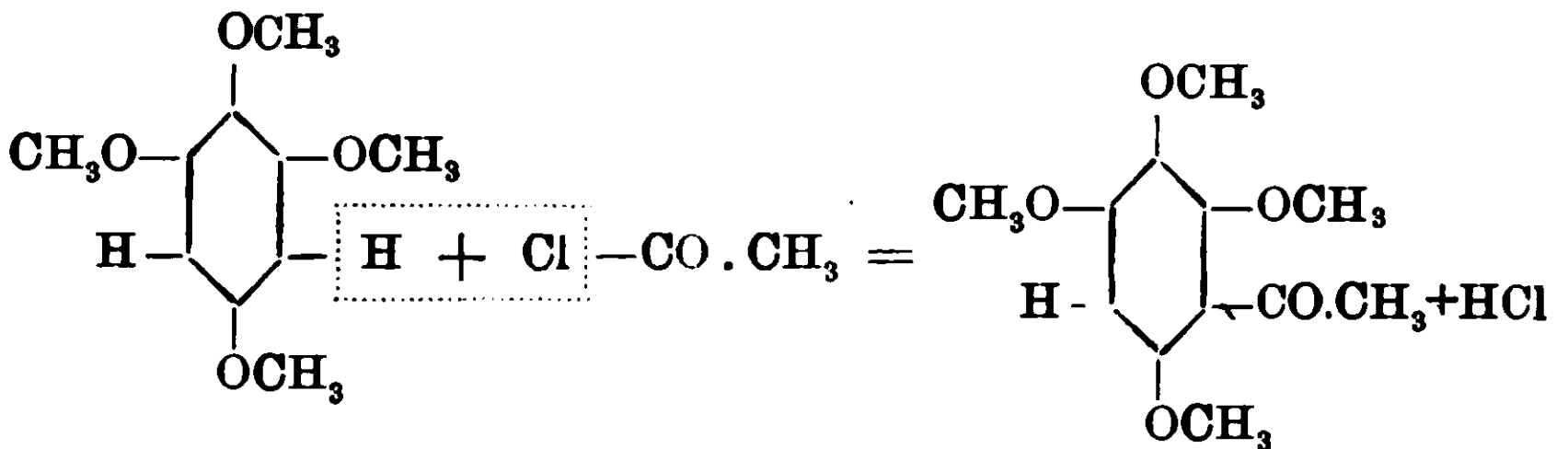
(4) Laire e Tiemann, B., *26*, 2015 (1893).

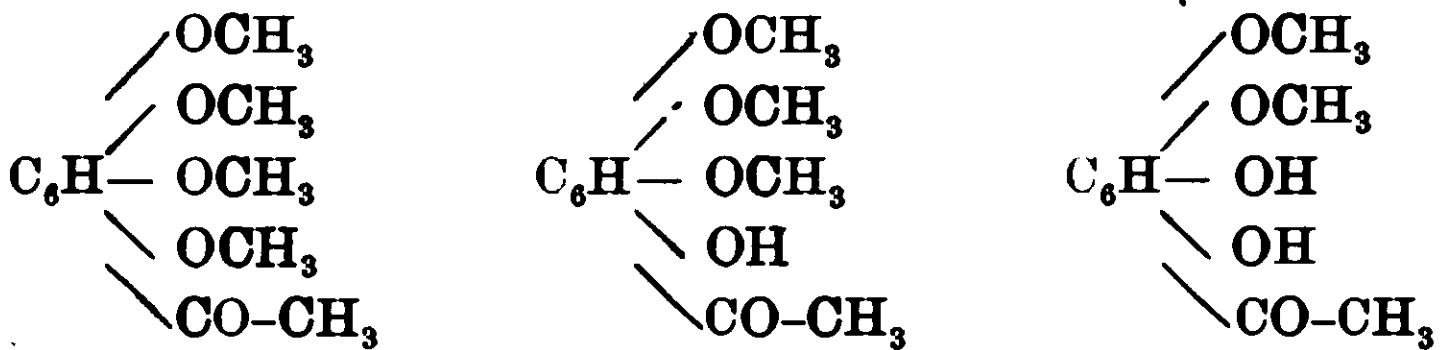
fu preparato il 2-6 dimetossi-idrochinone dal quale per metilazione con CH_3I e KOH si ebbe il 1-2-3-5 tetrametossibenzene.

OCH_3
CH_3O— —OCH_3 → O, CH_3O— —OCH_3, O →

→ OH, CH_3O— —OCH_3, OH → OCH_3, CH_3O— —OCH_3, OCH_3

Il tetrametossiacetofenone fu preparato dal tetrametossibenzolo per azione del cloruro di acetile in presenza di cloruro di alluminio sublimato:

OCH_3, CH_3O— —OCH_3, H— —H + Cl—CO.CH_3 =, OCH_3

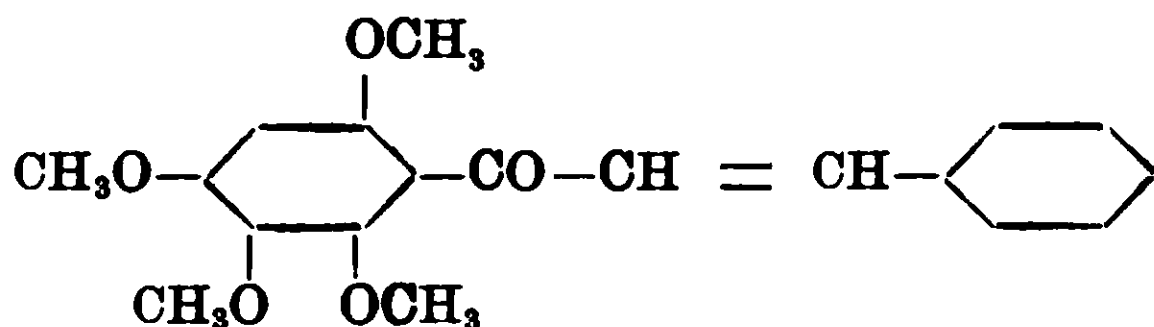
OCH_3, CH_3O— —OCH_3, H- —CO.CH_3+HCl, OCH_3

In questa reazione però per l'azione saponificante del cloruro di alluminio, insieme all'etere tetrametilico del tetrametossiacetofenone si formano ancora un etere trimetilico, ed un etere dimetilico dei quali dimostrammo la natura fenica preparandone gli acetilderivati:

$$C_6H \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ CO\text{-}CH_3 \end{cases} \qquad C_6H \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ OH \\ CO\text{-}CH_3 \end{cases} \qquad C_6H \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OH \\ OH \\ CO\text{-}CH_3 \end{cases}$$

Allo stato attuale delle nostre esperienze non possiamo dire con sicurezza quale posizione occupano gli ossidrili liberi in questi

due composti. Per analogia con altri casi e specialmente considerando che nella reazione fra cloruro di acetile, cloruro di alluminio e etere trimetilico della floroglucina si forma l'etere 4-6 dimetilico del 2–4–6 triossi-acetofenone (1) riteniamo però più probabile che siano liberi gli ossidrili fenici in posizione orto alla catena laterale $CO{\cdot}CH_3$.

Del tetrametossi acetofenone, che ottenemmo come prodotto principale della reazione, furono dimostrate le proprietà chetoniche preparandone il semicarbazone.

Facendo reagire questo tetrametossi-acetofenone in soluzione alcoolica coll'aldeide benzoica in presenza di NaOH ottenemmo il tetrametossi-calcone corrispondente,

```
              OCH3
               |
         _____
CH3O—<        >—CO—CH = CH—<      >
         ‾‾‾‾‾
        |    |
      CH3O  OCH3
```

Coll'aldeide anisica ottenemmo un prodotto analogo, il pentametossi-calcone.

É degno di nota il fatto che questi due calconi sono di colore giallo assai chiaro al contrario della maggior parte dei calconi, che sono tutti di colore giallo più o meno intenso.

Anche i nostri calconi però si sciolgono nell'acido solforico con intensa colorazione rossa come tutti gli altri calconi.

PARTE SPERIMENTALE

Etere trimetilico del pirogallolo.

Questa sostanza fu preparata col metodo di Ullmann (2) fondato sull'uso del solfato dimetilico.

Nella soluzione di gr. 25.2 di pirogallolo in cc. 70 di NaOH al 40 % versammo a poco a poco cc. 62 di solfato dimetilico. Si ebbe riscaldamento spontaneo, cessato il quale, ponemmo il recipiente sopra un bagno maria. Dopo breve tempo si separò uno

(1) Friedländer e Schnell, B.. *30*, 2152; v. Kostanecki e Tambor, B., *32*, 2262.

(2) Ullmann, A., *327*, 116 (1903).

strato oleoso alla superficie del liquido bruno, finchè ad un tratto avvenne una vivace reazione con forte riscaldamento.

Anche raffreddando o diluendo con acqua per cercare d'impedire o moderare questa reazione, essa avviene egualmente e la rendita è la medesima.

Dopo completo raffreddamento, filtrammo la sostanza scura che si era depositata allo stato solido e la lavammo ripetutamente sul filtro con acqua. Rimase così una sostanza gialla bruna che si disciolse quasi completamente nell'etere: soltanto una piccola quantità di una sostanza bruna restò indisciolta.

Dalla soluzione eterea scacciammo per distillazione l'etere e distillammo il residuo, raccogliendo ció che passava a 235°. Il distillato che si solidificó, fu fatto cristallizzare dall'alcool diluito: così l'ottenemmo in prismi scolorati fusibili a 47°.

2-6 Dimetossi-chinone.

Per preparare questo chinone seguimmo le indicazioni di Graebe e Hess ([1]).

In un ampio pallone munito di refrigerante a ricadere sciogliemmo gr. 32 di etere trimetilico del pirogallolo in cc. 160 di alcool: alla soluzione aggiungemmo cc. 160 di HNO_3 (d = 1.2). A freddo notammo soltanto una colorazione rossa non molto intensa. Riscaldando con una piccola fiamma, dopo poco tempo cominciò una vivace reazione con sviluppo di vapori nitrosi. Togliemmo allora la fiamma; l'ebollizione del liquido continuò spontanea mentre si depositavano aghetti gialli la cui quantità andò aumentando.

Dopo circa mezz'ora la reazione ebbe termine e il liquido riprese la temperatura dell'ambiente; allora filtrammo i cristalli depositati e li lavammo con alcool.

Il prodotto greggio fu cristallizzato nell'acido acetico bollente; potemmo così averlo in aghetti gialli fusibili a 250°. Rendita gr. 17.

Le acque madri alcooliche furono gettate in molta acqua: si depositarono dopo poco tempo dei prismi gialli di etere trimetilico del 5-nitro pirogallolo la cui formazione già era stata constatata da Will ([2]).

Cristallizzato nell'acido acetico, fonde a 100°.

([1]) Graebe e Hess, A., *340*, 288 (1905).
([2]) Will, B., *21*, 607 (1888).

2-6 Dimetossi-idrochinone.

Per trasformare il dimetossi-chinone in dimetossi-idrochinone preferimmo usare come riducente l'anidride solforosa.

Sospendemmo il dimetossi-chinone in 6-7 volte il suo peso di acqua e, scaldando sopra un bagno maria, facemmo passare una corrente di SO_2. Dopo due o tre ore tutto il dimetossi-chinone era disciolto e la soluzione era quasi scolorata.

Per raffreddamento si depositò il dimetossi-idrochinone in aghetti bianchi fusibili a 158°, molto solubili in alcool e nell'etere.

Negli alcali si scioglie con bellissima colorazione verde smeraldo.

Specialmente quando è umido si altera all'aria con la massima facilità diventando violaceo sempre più scuro.

1-2-3-5 Tetrametossi-benzolo.

Preparammo questo composto col metodo col quale Will (1) l'ottenne per la prima volta sciogliendo cioè gr. 15 di KOH in cc. 150 di alcool metilico in un palloncino con refrigerante a ricadere, scaldato a bagno maria. Alla soluzione aggiungemmo gr. 15 di dimetossi-idrochinone e poi, appena disciolto questo, gr. 40 di CH_3I.

Riscaldammo finchè il liquido non mostrò reazione neutra, ciò che avvenne dopo circa due ore; facemmo distillare l'alcool metilico e al residuo aggiungemmo acqua e un po' di KOH.

Estraemmo con etere il liquido alcalino: dopo aver fatto distillare l'etere, il residuo fu distillato frazionatamente raccogliendo ciò che passava a 270-271°. Il distillato diventato solido, fondeva a 47° come il tetrametossi-benzolo di Will.

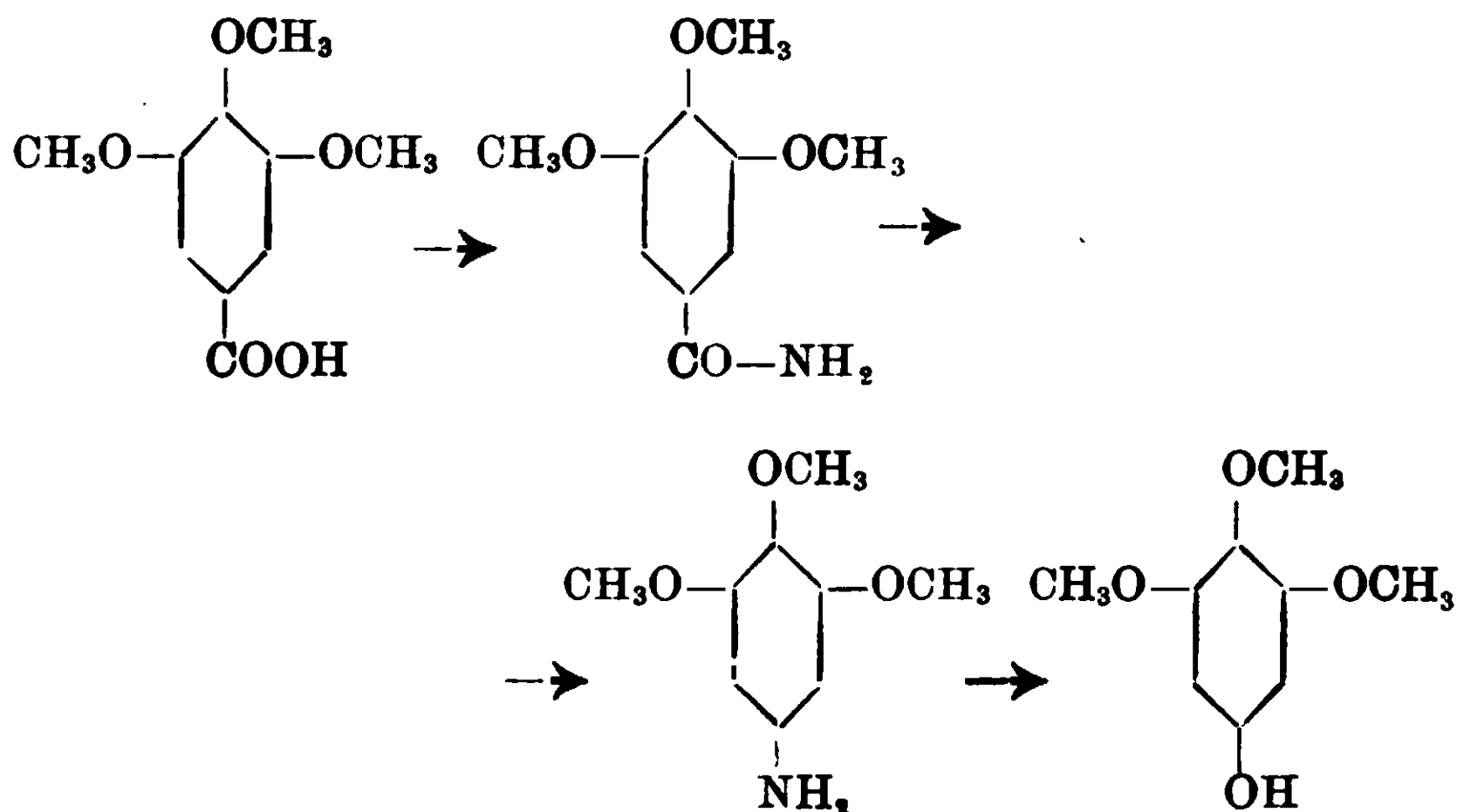
Il liquido alcalino dal quale era stato estratto con l'etere il tetrametossi-benzolo formatosi nella reazione, fu acidificato con HCl e poi estratto con etere.

Distillato l'etere restò un residuo solido che fatto cristallizzare dall'acqua bollente con carbone animale, si ebbe in aghetti bianchi fusibili a 146°.

(1) Will, loc. cit.

Già Will si era accorto che la metilazione del dimetossi-idrochinone non avviene mai completamente e che si formava un ossitrimetossi-benzolo, fusibile a 146°. Egli non si occupò di determinarne la costituzione.

Il medesimo composto fu ripreparato recentemente da Graebe e Suter [1] per mezzo della seguente serie di reazioni, dimostrando che è l'OH della posizione 5 quello non eterificato

$$C_6H_2(OCH_3)_3-COOH \rightarrow C_6H_2(OCH_3)_3-CO-NH_2 \rightarrow C_6H_2(OCH_3)_3-NH_2 \rightarrow C_6H_2(OCH_3)_3-OH$$

Graebe e Suter dimostrarono inoltre che questo composto è identico all'*Anziarolo* che Kiliani [2] aveva estratto dal succo lattiginoso dell'Antiaris toxicaria.

Nella metilazione sopra descritta si formava sempre poco tetrametossi-benzolo e molto anziarolo, e questo poi con difficoltà si lasciava ulteriormeute trasformare in tetrametossi-benzolo (sia con CH_3I e KOH, sia con solfato dimetilico).

Perciò volemmo tentare la trasformazione del dimetossi-idrochinone in tetrametossi-benzolo per mezzo dello ioduro di metile, adoperando invece dell'idrato potassico il metilato sodico in quantità calcolata. Non ottenemmo però il tetrametossi-benzolo cercato, ma una sostanza che cristallizzò dall'acqua bollente in aghetti bianchi fusibili a 97° e che sembra identica al prodotto che Laire e Tiemann [3] ottennero trattando l'iretolo con CH_3I e metilato sodico.

(1) Graebe e Suter, A., 340, 226 (1905).
(2) Kiliani, Arch. f. Pharm., 234, 444 (1896).
(3) Laire e Tiemann B., 26, 2015 (1893).

Questa sostanza si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione aranciata.

Eteri metilici del 2-3-4-6 tetraossi-acetofenone.

In un palloncino munito di refrigerante a ricadere e chiuso con un tubo a $CaCl_2$ mettemmo gr. 20 di cloruro di alluminio sublimato in polvere, cc. 30 di CS_2 secco e cc. 20 di cloruro di acetile.

Raffreddando esternamente il palloncino con una corrente di acqua, vi facemmo cadere poco a poco una soluzione di gr. 17 di tetrametossi-benzolo in cc. 30 di CS_2 secco.

Il cloruro di alluminio si trasformò in una massa pastosa rossa, mentre si svolgeva acido cloridrico. Dopo finito di aggiungere il tetrametossi-benzolo, lasciammo il recipiente per 3-4 ore a temperatura ordinaria agitando spesso e infine lo riscaldammo leggermente a bagno maria per circa un'ora finchè non fu cessato lo sviluppo di HCl.

In queste condizioni si formò, come già dicemmo, una mescolanza degli eteri dimetilico, trimetilico e tetrametilico del 2-3-4-6 tetraossi-acetofenone.

È da notarsi che dell'etere dimetilico se ne formò sempre piccola quantità, anzi non se ne ottenne affatto quando nell'eseguire la reazione in presenza di cloruro di alluminio si tralasciò il riscaldamento a bagno maria.

Per isolare questi tre composti dal prodotto della reazione sopra descritta, decantammo prima il CS_2 (che conteneva disciolte traccie di tetrametossi-benzolo e l'eccesso di cloruro di acetile che non avevano preso parte alla reazione) e aggiungemmo ghiaccio finamente pestato alla massa rossa semi solida restata nel palloncino. Questa con forte sviluppo di calore si convertì in una sostanza oleosa rossa poco solubile nell'acqua fredda.

Estraemmo con etere e lavammo l'etere più volte con una soluzione di NaOH finchè questa non restava quasi scolorata.

In tal modo rimase nell'etere tutto l'etere tetrametilico, mentre nell'idrato sodico si disciolsero l'etere trimetilico e l'etere dimetiiico

Etere tetrametilico. — Facemmo distillare l'etere; ottenemmo come residuo un olio rosso (gr. 3) che restò tale anche conser-

vandolo per più di un mese. Raffreddandolo infine con CO_2 solido. ed etere, divenne solido cristallino.

Eteri trimetilico e dimetilico. — Alla soluzione alcalina che li aveva estratti dalla soluzione eterea, aggiungemmo HCl. Precipitò una sostanza giallo-bruna di aspetto cristallino (in tutto gr. 9) che facemmo cristallizzare da molta acqua bollente, da cui per raffreddamento si depositò bene cristallizzata con punto di fusione incerto tra 100° e 140°.

Anche ad occhio nudo potemmo accorgerci che questo prodotto era una mescolanza costituita da una polvere di color giallo vivo e da cristalli ben formati di color giallo chiaro.

Per separare queste due sostanze, disciogliemmo la mescolanza nel benzolo caldo e alla soluzione aggiungemmo ligroina. In tali condizioni si precipitò quasi completamente la sostanza gialla fusibile a più alta temperatura (etere dimetilico).

Concentrando poi molto la soluzione filtrata e lasciandola raffreddare, ottenemmo bellissimi cristalli di colore giallo chiaro della sostanza fusibile a temperatura più bassa (etere trimetilico).

Queste due sostanze furono poi purificate nella maniera che più avanti descriveremo.

Etere dimetilico del 2-3-4-6-tetraossi-acetofenone.

Per separarlo completamente dall'etere trimetilico che lo accompagna, lo sciogliemmo di nuovo nel benzolo e lo facemmo precipitare con etere di petrolio: infine lo facemmo cristallizzare due volte dall'alcool diluito caldo. Per raffreddamento si depositò una polvere cristallina di color giallo vivo, fusibile a 162-163°. La sostanza seccata a 100° fino a peso costante dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2021 di sostanza dettero gr. 0,4183 di CO_2 e gr. 0,1035 di H_2O. Donde per cento:

Calcolato per $C_{10}H_{12}O_5$: C 56,60; H 5,66.

Trovato: C 56,44; H 5,69.

Si scioglie in KOH dando una soluzione gialla.

Nell'acido solforico concentrato si discioglie con colorazione giallo aranciata e l'acqua lo fa riprecipitare inalterato. Aggiungendo HNO_3 alla soluzione solforica si ha una intensa colorazione rossa.

Acetil-derivato dell'etere dimetilico del 2-3-4-6 tetraossi-acetofenone.

Riscaldammo a ricadere in un palloncino una mescolanza di gr. 0,5 di etere dimetilico con gr. 1 di acetato sodico fuso e cc. 5 di anidride acetica.

Dopo due ore di riscaldamento facemmo distillare nel vuoto a bagno maria l'eccesso di anidride acetica, riprendemmo il residuo con circa cc. 20 di acqua, lo facemmo bollire con carbone animale e filtrammo.

Per raffreddamento si depositò una sostanza bianca cristallina che dopo un'altra cristallizzazione nell'acqua bollente presentò il punto di fusione costante 110-112°.

Di questa sostanza non potemmo farne l'analisi perchè ne ottenemmo in troppo poca quantità.

Etere trimetilico del 2-3-4-6 tetraossi-acetofenone

Riuscimmo ad ottenerlo puro e privo dell'etere dimetilico che in piccola quantità l'accompagnava, facendolo cristallizzare due volte nell'acqua bollente in cui a freddo è meno solubile dell'etere dimetilico che resta nell'acqua madre. L'ottenemmo così in cristalli prismatici leggermenti giallognoli, fusibili a 105-107°.

La sostanza seccata a 100° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2314 di sostanza dettero gr. 0,4949 di CO_2 e gr. 0,1259 di H_2O. Donde per cento:

Calcolato per $C_{11}H_{14}O_5$: C 58,40 ; H 6,19.

Trovato : C 58,32 ; H 6,05.

E' molto solubile nell'acetone. Nella ligroina, nel benzolo e nell'alcool si scioglie un po' più facilmente dell'etere dimetilico. Nell'acqua invece è meno solubile.

Si scioglie nell'idrato sodico dando una soluzione debolmente gialla.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla (non aranciata) e l'acqua lo fa riprecipitare inalterato.

Aggiungendo HNO_3 alla soluzione solforica si ha una intensa colorazione rossa.

Acetil-derivato dell'etere trimetilico del 2-3-4-6 tetraossi-acetofenone

Questa sostanza la preparammo per ebollizione con acetato sodico fuso e anidride acetica, nella stessa maniera che già abbiamo descritto per l'acetilderivato dell'etere dimetilico.

La purificammo sciogliendola in acqua bollente dalla quale si depositò cristallizzata in aghetti bianchi fusibili a 106°.

La sostanza seccata a 100° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1962 di sostanza dettero gr. 0,4169 di CO_2 e gr. 0,1058 di H_2O. Donde per cento:

Calcolato per $C_{13}H_{16}O_6$: C 58,20; H 5,97.

Trovato: C 57,95, H 5,99.

Benzoil-derivato dell'etere trimetilico del 2-3-4-6 tetraossi-acetofenone

Ad una soluzione di etere trimetilico nell'idrato sodico aggiungemmo cloruro di benzoile in leggero eccesso sulla quantità calcolata. Agitando continuamente, dopo mezz'ora o un'ora la reazione era terminata; separammo per filtrazione la sostanza solida giallastra che si era depositata e la facemmo cristallizzare dall'alcool diluito a caldo con carbone animale.

Dopo un'altra cristallizzazione nell'alcool diluito l'ottenemmo in aghi di colore bianco giallognolo fusibili a 120-122°.

Etere tetrametilico del 2-3-4-6 tetraossi-acetofenone

Potemmo ottenere questa sostanza anche metilando di nuovo la mescolanza (gr. 4) di etere trimetilico e di etere dimetilico con KOH (gr. 1) e CH_3I (gr. 4) in soluzione nell'alcool metilico, (cc. 20). Dopo due ore di ebollizione a ricadere, facemmo distillare l'alcool metilico, sciogliemmo il residuo nell'acqua, rendemmo alcalina la soluzione con KOH per mantenere disciolte le piccole quantità di etere trimetilico che sempre rimangono inalterate ed estraemmo con etere.

Dopo aver fatto distillare l'etere, avemmo un residuo di poco più di gr. 2 di tetrametossi-acetofenone.

Il tetrametossi-acetofenone si scioglie molto facilmente nel benzolo e nel cloroformio, è insolubile nell'etere di petrolio. Si scioglie nell'acido solforico concentrato dando una soluzione gialla che diviene rossa intensa per aggiunta di HNO_3.

Lo potemmo ottenere puro per mezzo di ripetute cristallizzazioni dall'alcool diluito o anche dall'acqua bollente, nella quale però è poco solubile. Fonde a 43-45°.

Bolle inalterato a circa 310° a pressione ordinaria e per raffreddamento si condensa bianco cristallino.

La sostanza seccata sull'acido solforico nel vuoto fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2187 di sostanza dettero gr. 0,4800 di CO_2 e gr. 0,1302 di H_2O. Donde per cento:

Calcolato per $C_{12}H_{16}O_5$: C 60,00; H 6,66.
Trovato: C 59,88; H 6,61.

Semicarbazone dell'etere tetrametilico del 2-3-4-6 tetraossi-acetofenone

Ad una soluzione alcoolica concentrata di gr. 0,5 di tetrametossi-acetofenone aggiungemmo una soluzione acquosa concentrata di gr. 0,5 di cloridrato di semicarbazide e gr. 0,5 di acetato di potassio.

Agitammo la mescolanza mantendola a temperatura ordinaria.

Dopo pochi minuti si depositò il semicarbazone (gr. 0,4) che filtrammo e facemmo cristallizzare nell'alcool diluito.

Si ottenne in aghetti bianchi fusibili a 128-130°.

Alla luce si altera diventando giallo.

La sostanza seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1882 di sostanza dettero cc. 23 5 di N. misurati a 753 mm. e 19°. Donde per cento:

Calcolato per $C_{13}H_{19}O_5N_3$: N 14,14.
Trovato: N. 14,14.

2'-3'-4'-6' Tetrametossi-calcone

Per preparare questo composto sciogliemmo in cc. 10 di alcool quantità equimolecolari di tetrametossi-acetofenone (gr. 1,10) e di

aldeide benzoica (gr. 0,5) e alla solazione aggiungemmo poi cc. 2 di NaOH al 50 % lasciando stare a temperatura ordinaria e agitando spesso la mescolanza.

Dopo breve tempo, mentre il liquido diventava rosso scuro si depositò un olio che dopo qualche ora divenne pastoso e si rapprese infine in una massa granulosa giallastra.

Filtrammo per separare questo prodotto della reazione, e lo facemmo cristallizzare due volte dall'alcool diluido caldo.

Per raffreddamento si depositò in aghetti di colore giallo tanto chiaro ohe sembrano bianchi, disposti a ciuffi che cominciarono a rammollirsi a 70° e fusero a 74-75°.

La sostanza fu seccata nel vuoto su acido solforico e analizzata:

Gr. 0,1998 di sostanza dettero gr. 0,5071 di CO_2 e gr. 0,1072 di H_2O. Doade per cento:

Calcolato per $C_{19}H_2{}^oO_5$: C 69,50; H 6,00.

Trovato: C 69,22; H 5,96.

E' molto solubile nel benzolo e nel cloroformio anche a freddo e le soluzioni sono di colore giallo.

In soluzione cloroformica decolora rapidamente una soluzione cloroformica di bromo.

Si scioglie in H_2SO_4 concentrato con colorazione rossa aranciata.

4-2'-3'-4'-6' Penta-metossi-calcone

Questa sostanza fu preparata come la precedente, usando gr. 2 di tetrometossi-acetofenone e gr. 1,37 di aldeide anisica.

Il prodotto ottenuto lo purificammo facendolo cristallizzare nell'alcool diluito dal quale si depositò in aghetti di colore giallo paglierino che si fusero a 88-90°, previo rammollimento.

La sostanza fu seccata nel vuoto su l'acido solforico e analizzata.

Gr. 0,225 di sostanza dettero gr. 0,5554 di CO_2 e gr. 0,1254 di H_2O. Donde per cento:

Calcolato per $C_{20}H_{22}O_6$: C 67,03; H 6,14.

Trovato: C 67,33; H 6,19.

Sciolto nel cloroformio, decolora rapidamente la soluzione cloroformica di bromo.

Nell'acido solforico concentrato si discioglie con colorazione rossa aranciata.

Istituto Chimico della R. Università di Roma.

Triazolo e suoi derivati.

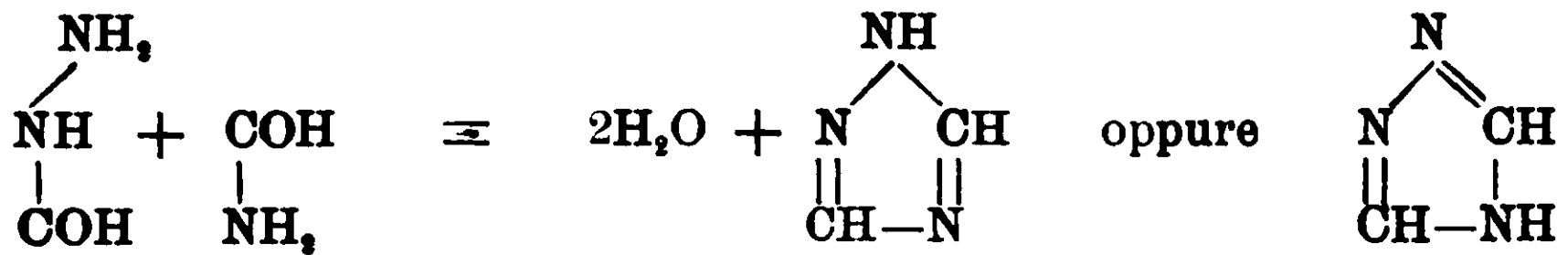
Nota di GUIDO PELLIZZARI.

Giunta il 25 novembre 1910.

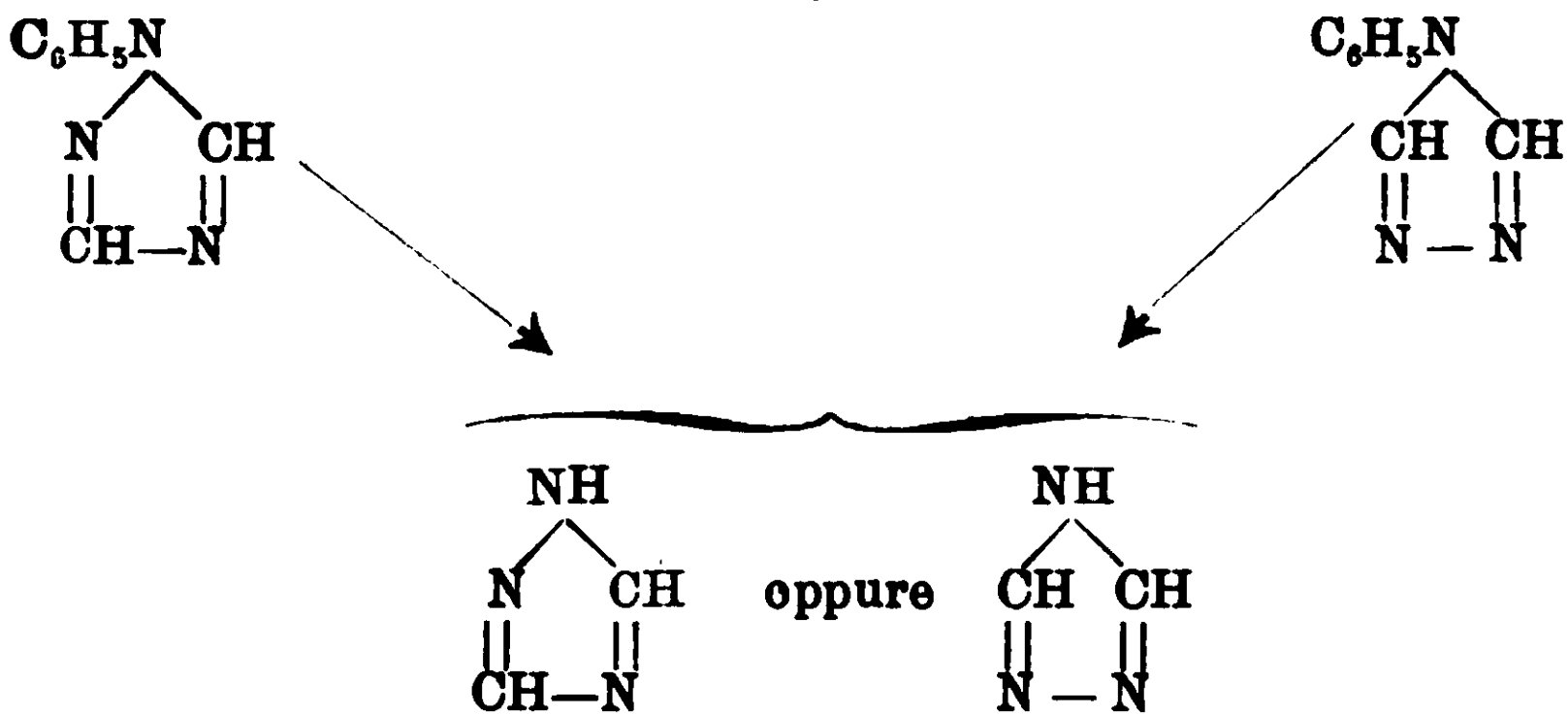
Nel 1894 pubblicavo una nota col titolo « nuova sintesi del triazolo e dei suoi derivati (1): in seguito in collaborazione con alcuni miei allievi ottenni collo stesso metodo dei derivati *N* mono sostituiti del triazolo asimmetrico 1, 2, 4 (2), eppoi derivati *N* monosostituiti (3) e trisostituiti (4) del triazolo simmetrico 1. 3. 4. A completare la generalizzazione del metodo rimanevano ad ottenersi i derivati *C* mono e bisostituiti pei quale vale tanto la formula simmetrica come l'asimmetrica e i derivati *N C* bisostituiti simm. e asimm:. e i derivati trisostituiti asimm. Queste ricerche compiute già da diversi anni (5). che riserbavo per una monografia sul triazolo che poi non feci, pubblico oggi a chiusura dei miei lavori su quest'argomento. Intanto alcuni dei composti da me ottenuti furono descritti da altri, ricavandoli con metodi differenti. A me interessava più che altro di dimostrare la generalità del mio metodo, perciò insieme alle nuove ricerche riassumo brevemente anche i lavori già pubblicati.

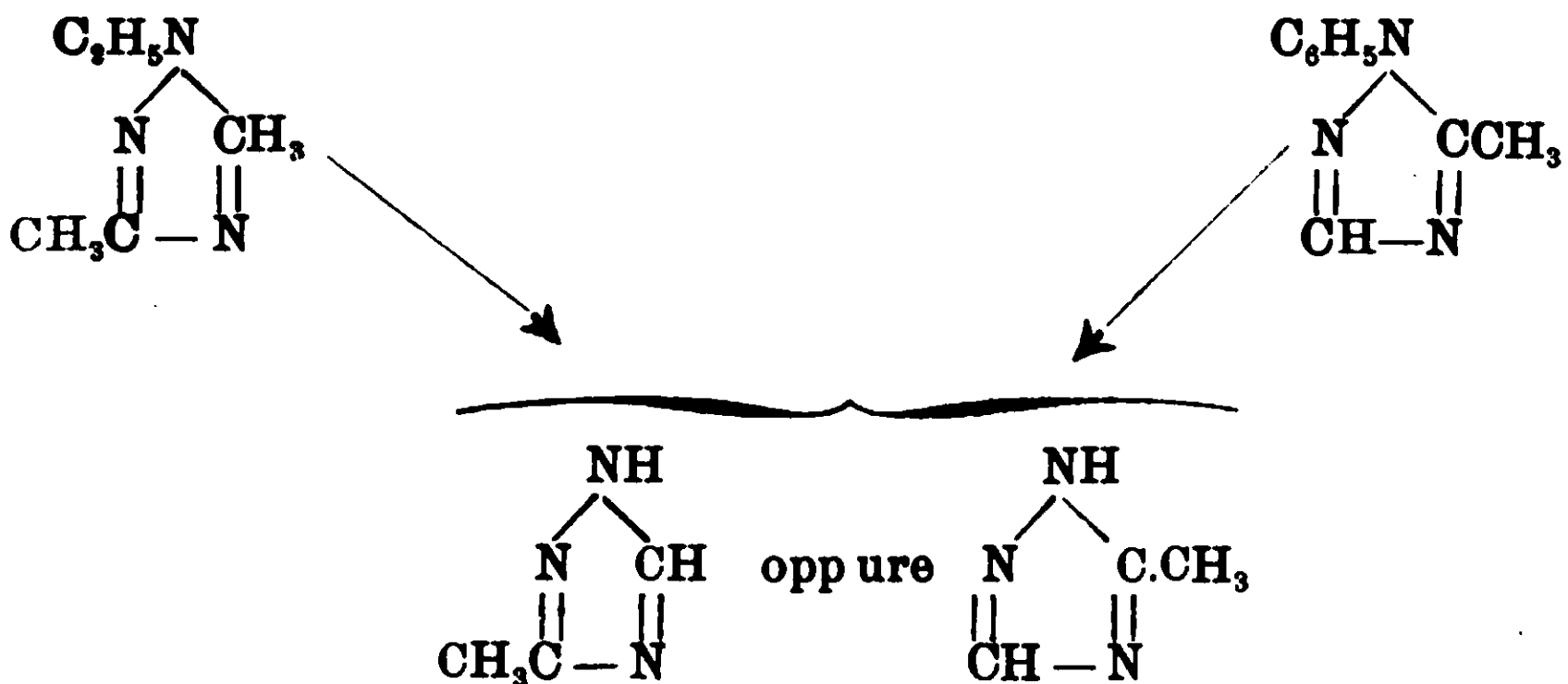
Il triazolo l'ottenni distillando una miscela equimolecolare di formidrazide e formamide:

(1) Gazz Chim. ital. *24*, II, pag. 222.
(2) Gazz. Chim. ital. *26*, II, pag. 413.
(3) Gazz. Chim. ital. *31*, II, pag. 105, 111.
(4) Gazz. Chim. ital. *31*, II, pag. 123.
(5) In fondo a una nota pubblicata nel 1899 nei Rend: Acc. Lincei VIII, 1 Sem, serie 5, pag. 328 dicevo « prendo quest'occasione per annunziare che « seguitando le mie ricerche di sintesi dei triazoli per azione delle idrazidi « sulle amidi, ho già ottenuto il trifeniltriazolo, il *c*-difeniltriazolo, i due N « fenil-c metiltriazoli e i non ancora conosciuti, C feniltriazolo fs. 117°, il *c*-dime« tiltriazolo fs. 144°, l'N fenil-*c*-dimetiltriazolo fs. a 43° ».

```
 NH2                            NH                    N
/                              /  \                  / \\
NH  +  COH    =     2H2O  +  N     CH    oppure    N     CH
|       |                    ||    ||              ||    |
COH    NH2                   CH — N                CH — NH
```

Praticamente si può prendere la diformidrazide, invece della mono, per la facilità colla quale con un mio metodo si può prepararla ([1]) e allora si elimina acqua e acido formico.

Ho messo le due formule del triazolo 1. 2. 4 e 1. 3. 4 perchè dimostrai che effettivamente esiste una sola sostanza ([2]). Partendo dal 1 feniltriazolo 1. 2. 4 e dal 1 feniltriazolo 1. 3. 4 e togliendo il fenile a freddo col permanganato potassico in soluzione acida, ottenni lo stesso triazolo fs. a 121°.

```
 C6H5N                                            C6H5N
  /  \                                            /  \
 N    CH                                        CH    CH
 ||   ||                                        ||    ||
 CH — N                                          N  —  N
          \                                   /
           ↘                                ↙
            ________________________________
                 NH                 NH
                /  \               /  \
               N    CH   oppure  CH    CH
               ||   ||           ||    ||
               CH — N             N  —  N
```

Nel corso di queste esperienze sarà dimostrato che dall'1 fenil-3-metiltriazolo 1. 2. 4 e dall'1 fenil-5 metiltriazolo 1. 3. 4 togliendo il fenile col permanganato in soluzione acida si arriva allo stesso metiltriazolo :

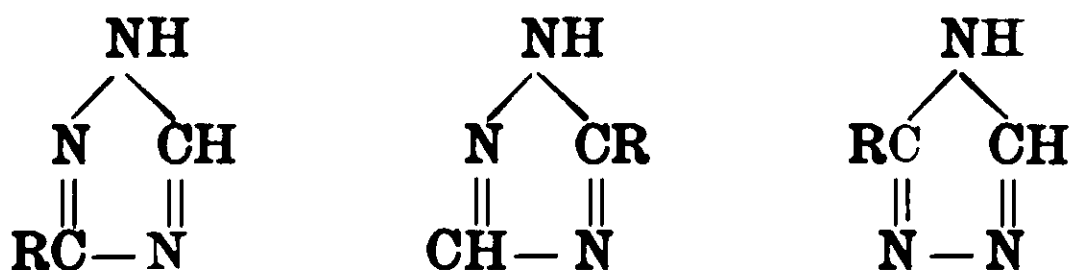
```
   C6H5N                                          C6H5N
    /  \                                          /  \
   N    CH3                                     N     CCH3
   ||   ||                                      ||     ||
CH3C — N                                        CH  —  N
          \                                   /
           ↘                                ↙
            ________________________________
                 NH                    NH
                /  \                  /  \
               N    CH   oppure      N    C.CH3
               ||   ||               ||    ||
            CH3C — N                 CH  —  N
```

([1]) Rend Acc. Lincei III, 1 sem., serie 5; pag. 328.

([2]) Gazz. Chim. ital. 32, I, pag 189.

Rimane così stabilito che l'idrogeno iminico può passare da una posizione all'altra fra i tre atomi d'azoto: certamente la sostanza allo stato solido avrà l'idrogeno fisso in una posizione determinata che non si può determinare. Parrebbe probabile la formula asimmetrica, perchè il triazolo trasformato in sodio-triazolo dà cogli alogenuri alchilici, dei derivati del triazolo 1, 2, 4 (1): però si può sempre fare l'obiezione che il sodio prenda una posizione che non è quella dell'idrogeno nel triazolo solido. Dunque ad ogni triazolo *c*-bisostituito si potranno assegnare le due formole

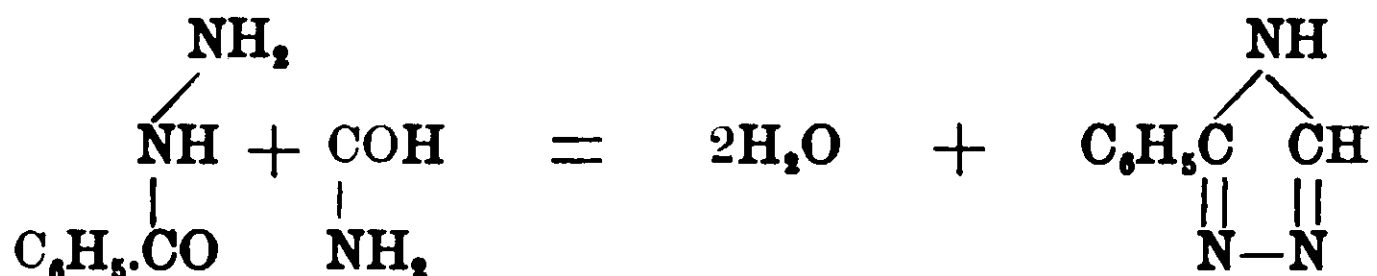
```
    NH             NH
   /  \           /  \
  N    CR       RC    CR
  ||   ||       ||    ||
  RC — N         N —— N
```

e per i triazoli *c*-monosostituiti si potrà assegnare una delle seguenti tre formule:

```
    NH            NH            NH
   /  \          /  \          /  \
  N    CH       N    CR      RC    CH
  ||   ||       ||   ||      ||    ||
  RC — N        CH — N        N —— N
```

Per maggiore semplicità adotterò le formule simmetriche, rimanendo sottinteso che anche le altre formole sono egualmente adottabili.

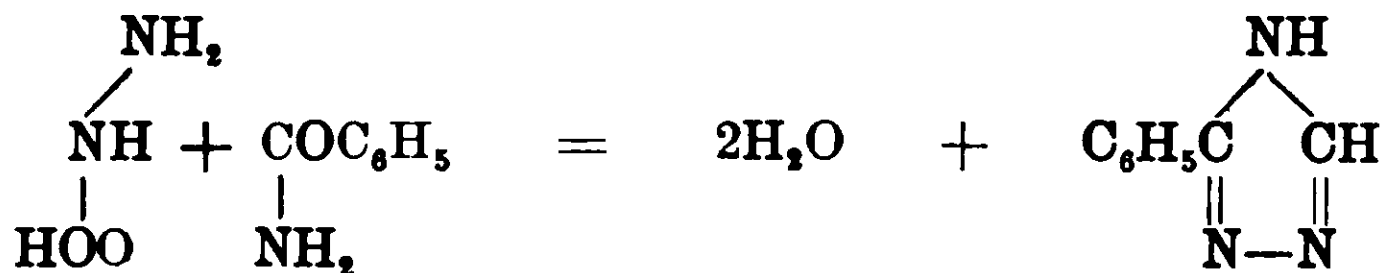
Triazoli c-mono e bisostituiti.*

I derivati monosostituiti si ottengono colle amidi e idrazidi con un radicale dell'acido formico e un radicale di un acido superiore. Ho ottenuto il c-feniltriazolo dalla benzoilidrazide e formamide:

```
      NH2                                       NH
     /                                         /  \
    NH  +  COH   =   2H2O   +   C6H5C    CH
    |       |                            ||    ||
  C6H5.CO  NH2                            N —— N
```

ed anche dalla formidrazide e benzamide:

(1) Gazz. Chim. 35, I, pag. 373.

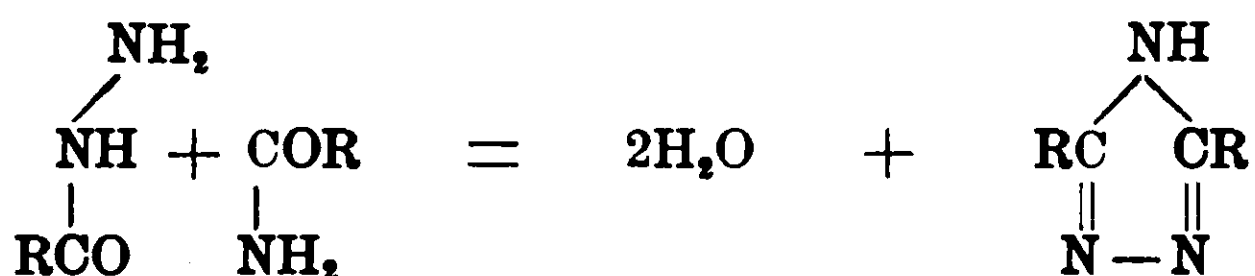
* I capitoli segnati con asterisco rappresentano le nuove ricerche la cui parte descrittiva è in questa memoria.

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ / \\ NH + COC_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ HOO \quad NH_2 \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{c} NH \\ / \quad \backslash \\ C_6H_5C \quad CH \\ \| \quad \| \\ N-N \end{array}$$

Le reazioni con amidi e idrazidi a radicale acido differente danno poco rendimento perchè avviene uno scambio parziale dei radicali acìdi e quindi si possono avere in presenza due amidi e due idrazidi:

$$RCONH.NH_2 + R'CO.NH_2 \rightleftarrows R'CONH.NH_2 + RCO.NH_2$$

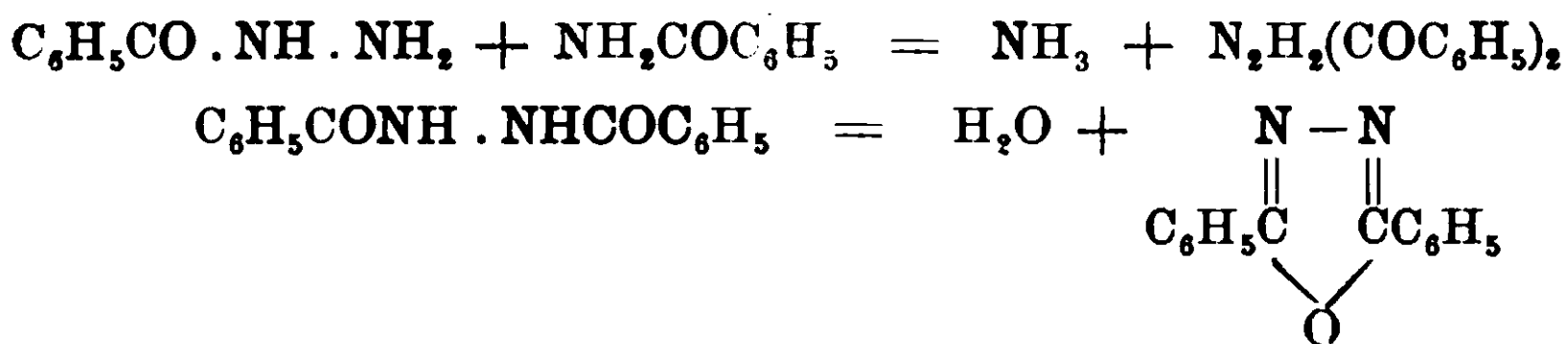
Vero è che in questo caso benzoildrazide e formamide come formidrazide e benzamide danno lo stesso triazolo, ma reagiscono insieme anche formidrazide e formamide e danno triazolo e potrebbero anche reagire benzoilidrazide e benzamide per dare il difeniltriazolo. Siccome le reazioni avvengono tanto meglio quanto meno complesso è il radicale acido, si ebbe in questa reazione una quantità notevole di triazolo e quindi poco rendimento del prodotto cercato.

I triazoli *c*-bisostituiti si hanno con amidi e idrazidi di acidi superiori al formico:

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ / \\ NH + COR \\ | \quad\quad | \\ RCO \quad NH_2 \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{c} NH \\ / \quad \backslash \\ RC \quad CR \\ \| \quad \| \\ N-N \end{array}$$

Dalla acetamide e acetidrazide ho ottenuto il *c*-dimetiltriazolo. Dalla benzidrazide e benzamide ho ottenuto il *c*-difeniltriazolo.

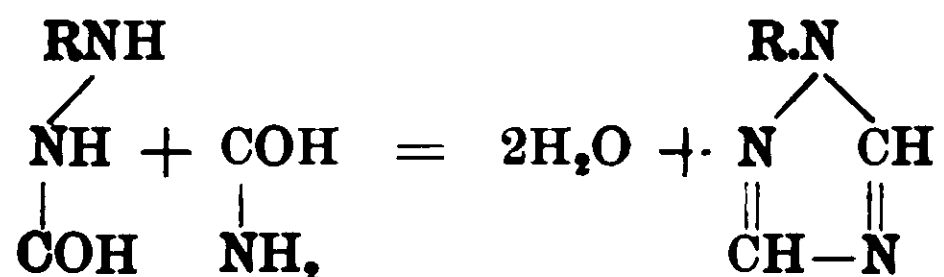
In questa ultima reazione si forma anche del difenilbiazossolo che proviene per perdita d'acqua della dibenzoidrazide (¹) che nella reazione si origina con eliminazione di ammoniaca dalla monobenzidrazide e benzamide:

$$C_6H_5CO.NH.NH_2 + NH_2COC_6H_5 = NH_3 + N_2H_2(COC_6H_5)_2$$

$$C_6H_5CONH.NHCOC_6H_5 = H_2O + \begin{array}{c} N-N \\ \| \quad\quad \| \\ C_6H_5C \quad CC_6H_5 \\ \backslash \quad / \\ O \end{array}$$

(¹) Rend. Acc. Lincei VIII, 1, 5, pag. 328.

Triazoli N-monosostituiti 1.2.4

Si ottengono dalla formamide con il formilderivato di una idrazina primaria:

$$\begin{array}{l} \mathrm{RNH} \\ \ \diagup \\ \mathrm{NH} + \mathrm{COH} \\ | \qquad\quad | \\ \mathrm{COH} \quad \mathrm{NH_2} \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{c} \mathrm{R.N} \\ \diagup \ \diagdown \\ \mathrm{N} \qquad \mathrm{CH} \\ \| \qquad \| \\ \mathrm{CH-N} \end{array}$$

In questo modo furono ottenuti e descritti i seguenti triazoli.

1 Feniltriazolo dalla formamide e formofenilidrazide ([1])

1 p. Toliltriazolo » » e formoparatolilidrazide ([2])

1 o. Toliltriazolo » » e formoortotolilidrazide ([2])

1 α Naftiltriazolo » » e formo α naftildrazide ([2])

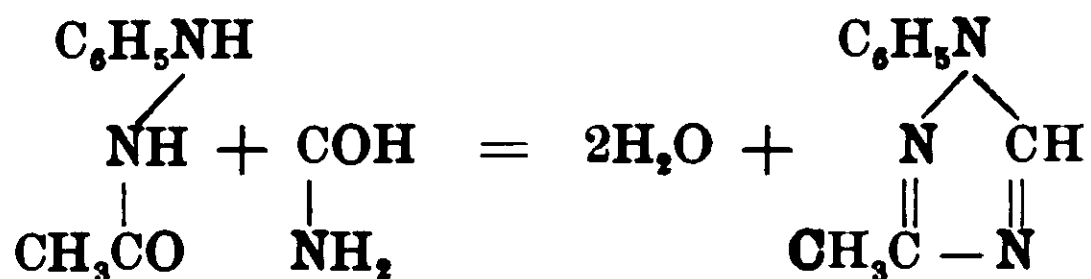
1 β Naftiltriazolo » » e formo β naftilidrazide ([2])

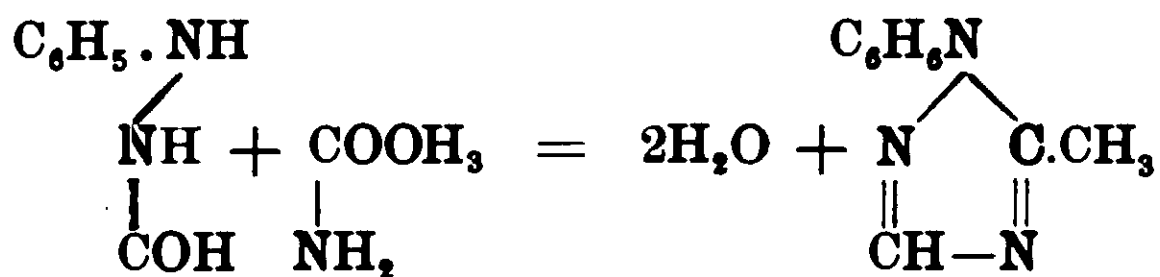
1 Metiltriazolo » » e diformometilidrazide ([3])

Triazoli N-c-bisostituiti 1.2.4 *

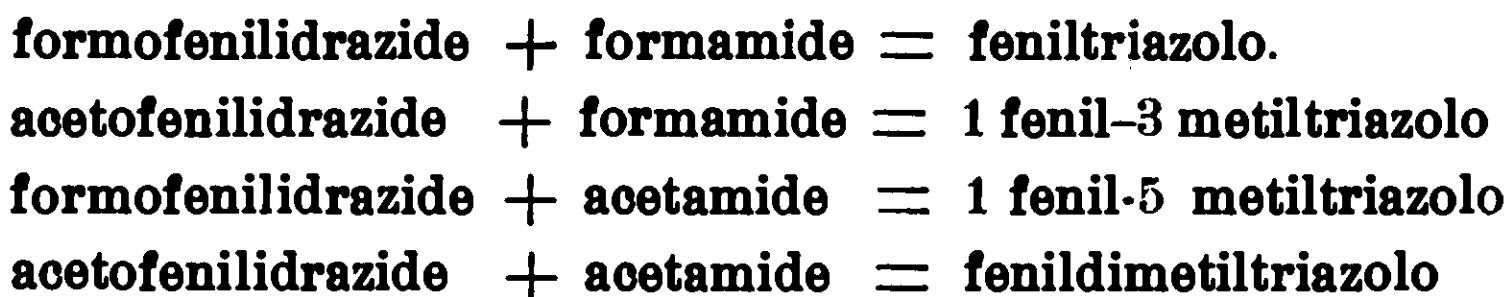
Per ottenere questi prodotti si fa agire un derivato formilico con un derivato di un acido superiore.

Così l'1-fenil-3 metiltriazolo si potè ottenere coll'acetofenilidrazide e la formamide:

$$\begin{array}{l} \mathrm{C_6H_5NH} \\ \ \diagup \\ \mathrm{NH} + \mathrm{COH} \\ | \qquad\quad | \\ \mathrm{CH_3CO} \quad \mathrm{NH_2} \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{c} \mathrm{C_6H_5N} \\ \diagup \ \diagdown \\ \mathrm{N} \qquad \mathrm{CH} \\ \| \qquad \| \\ \mathrm{CH_3C - N} \end{array}$$

e l'1fenil-5 metiltriazolo dalla formofenilidrazide e acetamide:

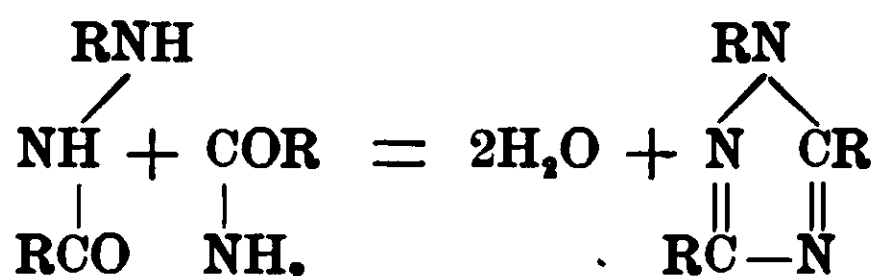
$$\begin{array}{l} \mathrm{C_6H_5.NH} \\ \ \diagup \\ \mathrm{NH} + \mathrm{COOH_3} \\ | \qquad\quad | \\ \mathrm{COH} \quad \mathrm{NH_2} \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{c} \mathrm{C_6H_6N} \\ \diagup \ \diagdown \\ \mathrm{N} \qquad \mathrm{C.CH_3} \\ \| \qquad \| \\ \mathrm{CH-N} \end{array}$$

Trattandosi di due radicali acidilici differenti le reazioni sono più complicate per lo scambio di questi radicali. Così con acetofenilidrazide e formamide si forma parzialmente della formofenilidrazide e acetamide e perciò si potrebbero formare quattro triazoli.

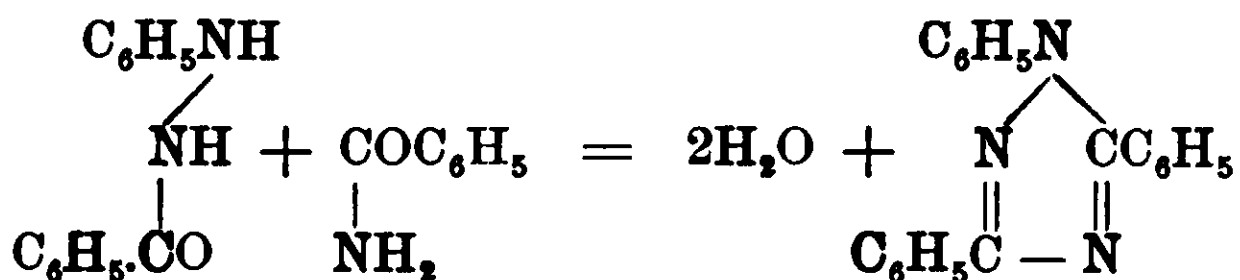
([1]) Gazz. Chim. ital. 24, II, pag. 222.
([2]) Gazz. Chim. ital. 26, II, pag. 413.
([3]) Gazz. chim. ital. 35, I, pag. 373.

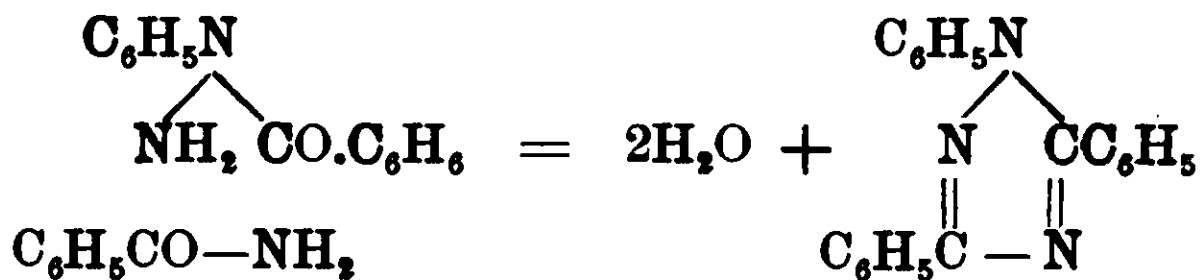
formofenilidrazide + formamide = feniltriazolo.
acetofenilidrazide + formamide = 1 fenil-3 metiltriazolo
formofenilidrazide + acetamide = 1 fenil-5 metiltriazolo
acetofenilidrazide + acetamide = fenildimetiltriazolo

Siccome i derivati formilici reagiscono più facilmente di quelli acetilici, si ottiene feniltriazolo e i due fenilmetiltriazoli con predominio di quello della relativa reazione. Il fenildimetiltriazolo in queste reazioni, o perchè non si formasse o perchè era in piccole quantità, non si potè trovare.

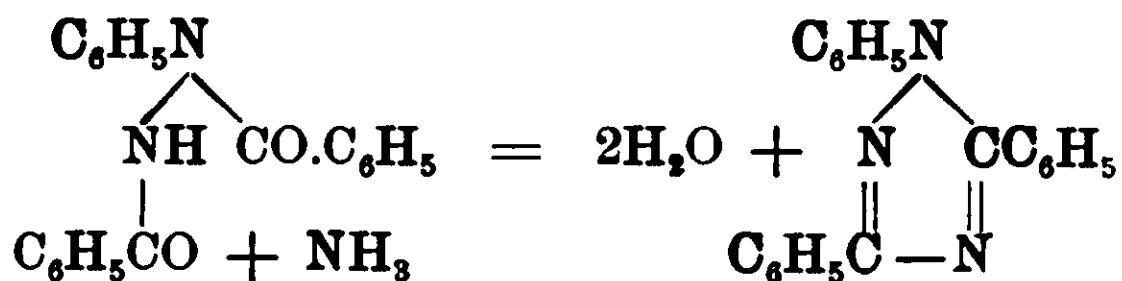
Triazoli trisostituiti 1.2.4 *

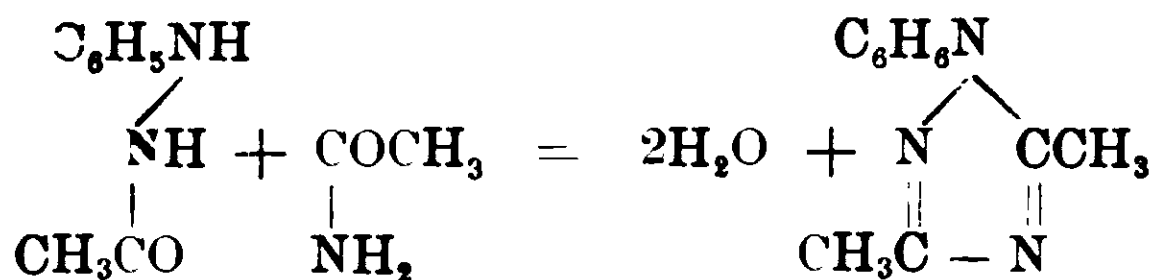
Si ottengono facendo agire amidi e idrazidi di acidi superiori al formico:

$$\begin{matrix} RNH \\ / \\ NH \\ | \\ RCO \end{matrix} + \begin{matrix} COR \\ | \\ NH_2 \end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix} & RN & \\ & / \quad \backslash & \\ N & & CR \\ \| & & \| \\ RC & - & N \end{matrix}$$

Così ebbi il trifeniltriazolo 1. 2. 3 dalla β-benzoilfenilidrazide e benzamide

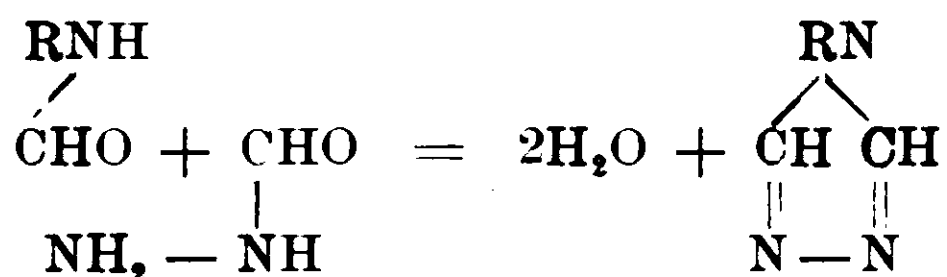
$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ / \\ NH \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix} + \begin{matrix} COC_6H_5 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix} & C_6H_5N & \\ & / \quad \backslash & \\ N & & CC_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_6H_5C & - & N \end{matrix}$$

Si può impiegare anche una acidilidrazide asimmetrica: colla α benzoilfenilidrazide e benzamide si ottiene pure il trifeniltriazolo

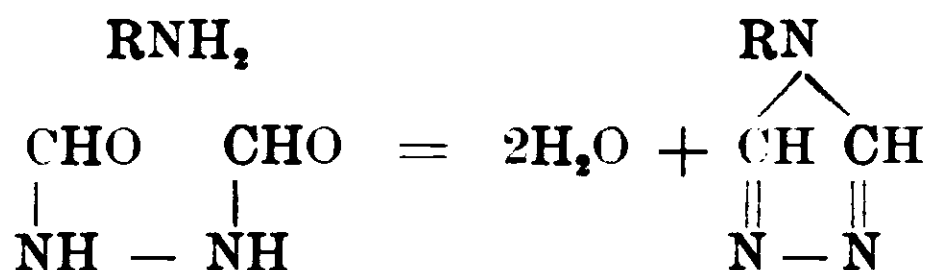
$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ / \quad \backslash \\ NH_2 \quad CO.C_6H_6 \\ \\ C_6H_5CO-NH_2 \end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix} & C_6H_5N & \\ & / \quad \backslash & \\ N & & CC_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_6H_5C & - & N \end{matrix}$$

Pure si ottiene lo stesso prodotto facendo passare ammoniaca nella dibenzoilfenilidrazide fusa

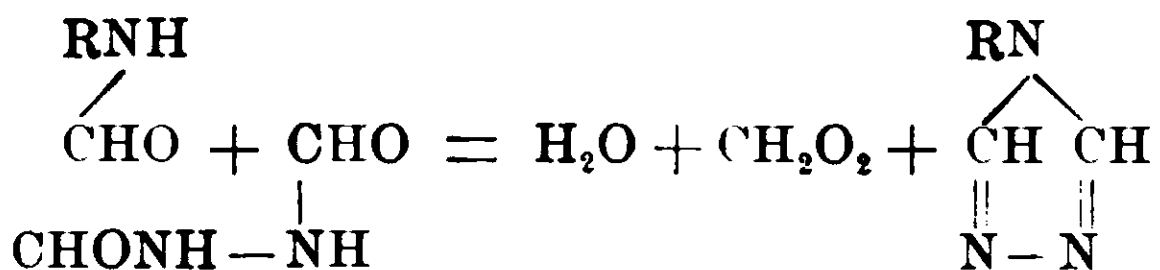
$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ / \quad \backslash \\ NH \quad CO.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5CO + NH_3 \end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix} & C_6H_5N & \\ & / \quad \backslash & \\ N & & CC_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_6H_5C & - & N \end{matrix}$$

Coll'acetamide e acetofenilidrazide ottenni il fenildimetiltriazolo 1.2.4.

$$\begin{array}{llcccc} C_6H_5NH & & & & & C_6H_6N \\ \quad / & & & & & \;/ \quad \backslash \\ NH & + \; COCH_3 & = & 2H_2O & + & N \qquad CCH_3 \\ | & \quad | & & & & \| \qquad \| \\ CH_3CO & \quad NH_2 & & & & CH_3C - N \end{array}$$

Triazoli N-monosostituiti (simm:) l. 3. 4.

Il metodo ebbe una maggiore estensione colla sintesi di derivati simmetrici adoprando invece delle amidi i derivati acidilioi di amine primarie. I derivati N monosostituiti si ottengono dai derivati formilici delle amine primarie sulla formidrazide

$$\begin{array}{llcccc} RNH & & & & & RN \\ / & & & & & / \quad \backslash \\ CHO & + \; CHO & = & 2H_2O & + & CH \;\; CH \\ & \quad | & & & & \| \quad \| \\ NH_2 & - \; NH & & & & N - N \end{array}$$

Si può fare anche agire una amina primaria sulla diformidrazide

$$\begin{array}{llcccc} & RNH_2 & & & & RN \\ & & & & & / \quad \backslash \\ CHO & \quad CHO & = & 2H_2O & + & CH \;\; CH \\ | & \quad | & & & & \| \quad \| \\ NH & - \; NH & & & & N - N \end{array}$$

La diformidrazide si può fare agire anche sopra il derivato formilico dell'amina primaria e in questi casi si elimina una molecola di aoqua e una di acido formico

$$\begin{array}{llcccccc} RNH & & & & & & & RN \\ / & & & & & & & / \quad \backslash \\ CHO & + \; CHO & = & H_2O & + & CH_2O_2 & + & CH \;\; CH \\ & \quad | & & & & & & \| \quad \| \\ CHONH & - NH & & & & & & N - N \end{array}$$

Benchè il primo modo di formazione rappresenti la reazione tipo. i tre procedimenti apparentemente un pó diversi, poi in sostanza non sono ohe una modificazione di uno stesso meccanismo di reazione. Invece di considerare le sostanze sopra scritte si può far derivare il triazolo direttamente da una molecola di amina, una di idrazina e due di acido formico

$$RNH_2 + N_2H_4 + 3\,CH_2O_2 = 4\,H_2O + RN_3C_2H_2$$

giacchè scaldando insieme le tre sostanze, tanto che si formi prima l'acidilidrazide e l'amide, come se si forma la diacidilidrazide e

rimane l'amina, si ha sempre lo stesso prodotto. Se un eccesso di acido permette la formazione della diacidilidrazide e della amide, si eliminerà poi coll'acqua, l'eccesso di acido. Queste considerazioni valgono non solo per i derivati monosostituiti dei triazoli simm: ma anche per tutte le altre reazioni.

Colle reazioni accennate furono ottenuti e descritti i seguenti triazoli:

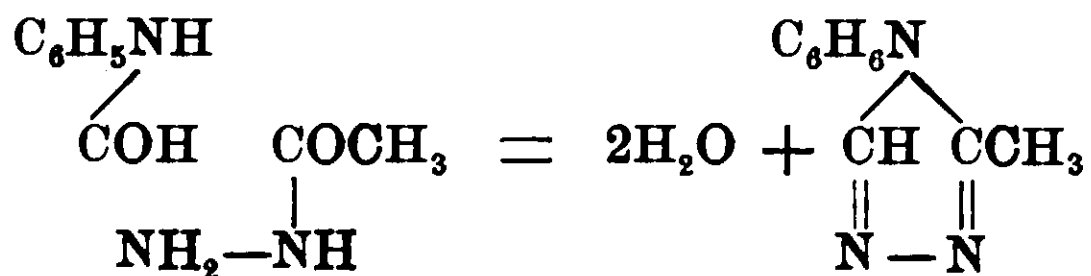
1. Feniltriazolo 1. 3. 4 [1] dalla formanilide e formidrazide
   » » dalla anilina e diformidrazide
   » » dalla formanilide e diformidrazide.

e in modo simile si ottennero:

1. *p* — toliltriazolo 1. 3. 4 [2].
1. *o* — toliltriazolo 1. 3. 4 [2].
1. α — naftiltriazolo 1. 3. 4 [2].
1. β — naftiltriazolo 1. 3. 4 [2].

Triazoli N-C bisostituiti 1. 3. 4*.

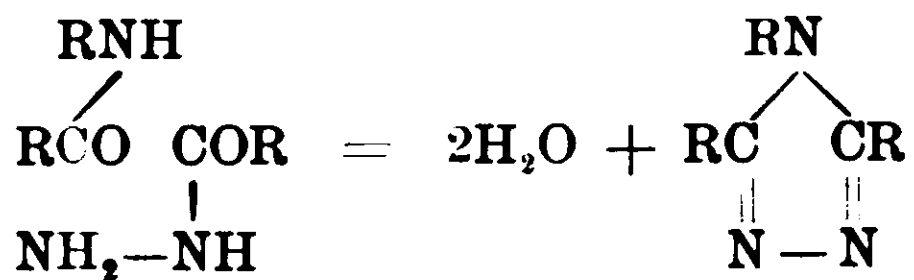
Nelle serie dei triazoli simmetrici da me già ottenuti e descritti mancava un esempio con sostituzione nell'azoto e in un atomo di carbonio. Ho preparato perciò l'1-fenil-2-metiltriazolo colla formanilide e acetidrazide

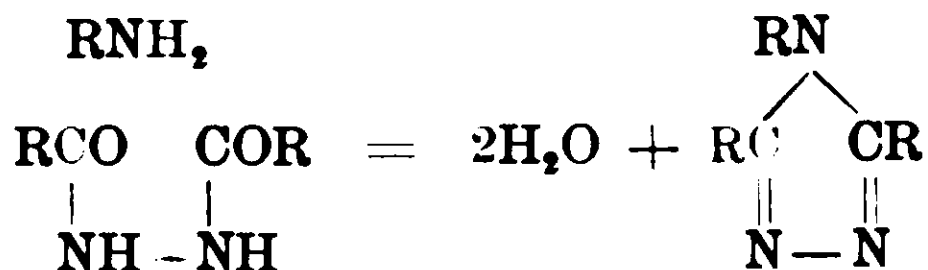
$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \;\;/ \\ COH \quad COCH_3 \\ \qquad\quad | \\ \;\; NH_2-NH \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{c} C_6H_6N \\ / \quad \backslash \\ CH \quad CCH_3 \\ \| \qquad \| \\ N-N \end{array}$$

Per i due differenti radicali acidi la reazione è più complessa e il rendimento è scarso. Per lo scambio dei radicali acidilici si può formare parzialmente acetanilide e formidrazide che porterebbero allo stesso fenilmetiltriazolo, ma si forma insieme e in discreta quantità il feniltriazolo dalla formanilide e formidrazide.

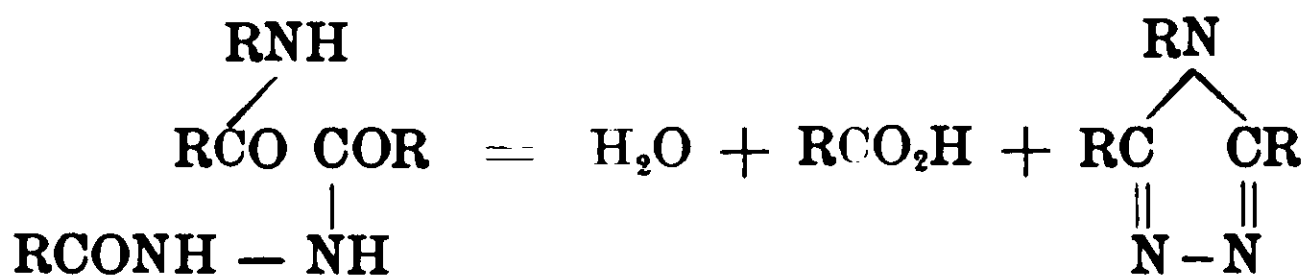
Triazoli trisostituiti 1. 3. 4.

Furono già da me ottenuti e descritti, adoperando i derivati acidilici superiori al formico di una anima primaria e dall'idrazina

(1) Gazz. chim. ital. 31, II, pag. 105.
(2) Gazz. chim. ital. 31, II, pag. 111.

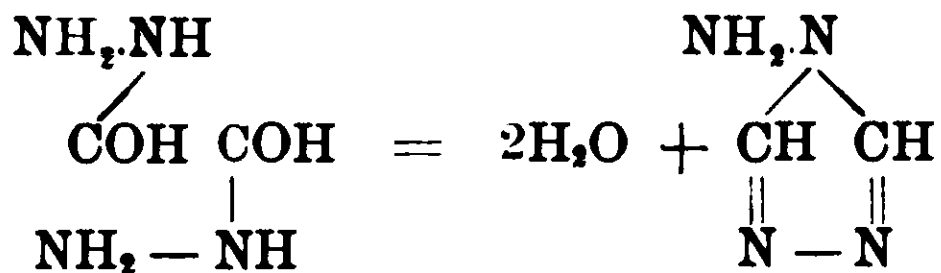
```
    RNH                     RN
   /                       /  \
RCO  COR  =  2H2O + RC       CR
     |               ||      ||
NH2—NH                N  —  N
```

Gli stessi prodotti si ottennero anche per azione dell'amina sulla diacidilidrazide

```
  RNH2                       RN
                            /  \
RCO    COR  =  2H2O + RC       CR
 |      |               ||      ||
 NH  -  NH               N  —  N
```

O anche dalla amide e dalla diacidilidrazide

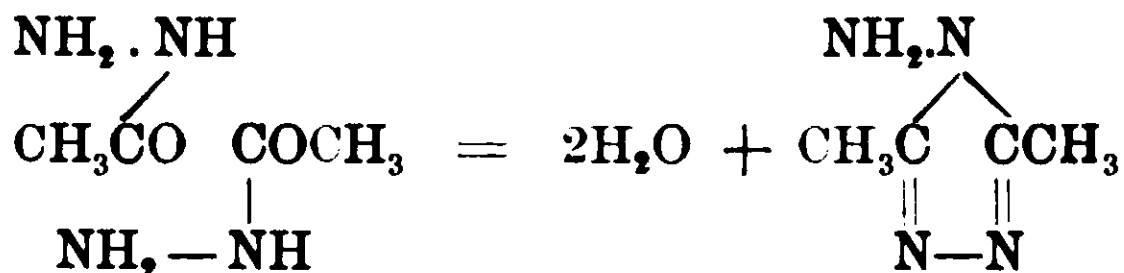
```
       RNH                                  RN
      /                                    /  \
    RCO  COR  =  H2O + RCO2H + RC       CR
         |                         ||      ||
RCONH — NH                          N  —  N
```

Si ebbe l'1-fenil-2-5-dimetiltriazolo [1] dalla acetidrazide e acetanilide, dalla diacetidrazide e anilina, dalla diacetidrazide e acetanilide; e in modo analogo 1. o. tolil - 2.5 dimetiltriazolo [1], 1 p. tolil - 2.5 dimetiltriazolo [1], Trifeniltriazolo [1].

Amido-triazoli 1.3.4.

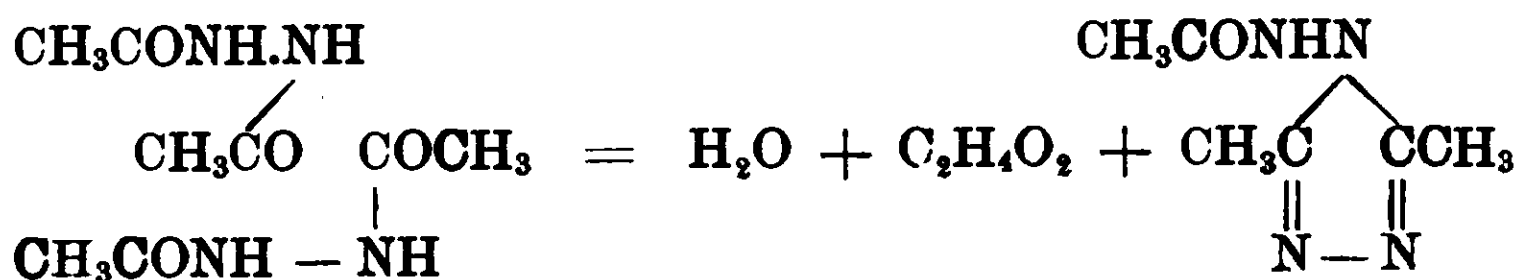
A completare il quadro di queste reazioni rammento infine che ottenni l'amidotriazolo [2]. Scaldando la formidrazide da sola: sono due molecole che reagiscono e una di esse sta in luogo dell'amide

```
NH2.NH                   NH2.N
   /                       /  \
COH  COH  =  2H2O + CH       CH
      |                ||      ||
NH2 — NH                N  —  N
```

Allo stesso prodotto si arrivò anche dalla diformilidrazide per riscaldamento.

Colla acetidrazide ottenni l'amidodimetiltriazolo

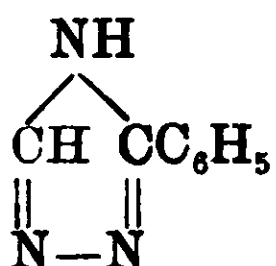
```
NH2 . NH                          NH2.N
     /                              /  \
CH3CO  COCH3  =  2H2O + CH3C       CCH3
        |                      ||       ||
 NH2 — NH                       N  —   N
```

[1] Gazz. Chim. ital. 31, II, pag. 123.
[2] Gazz. Chim. ital. 39, I, pag. 520.

e colla diacetilidrazide l'acetilamidodimetiltriazolo

$$\begin{array}{l} CH_3CONH.NH \\ \quad CH_3CO \quad COCH_3 \\ CH_3CONH - NH \end{array} = H_2O + C_2H_4O_2 + \begin{array}{c} CH_3CONHN \\ CH_3C \quad CCH_3 \\ \| \quad \| \\ N - N \end{array}$$

il quale per idrolisi con un acido minerale dà l'amidodimetiltriazolo.

PARTE SPERIMENTALE.

α-*Feniltriazolo*.

$$\begin{array}{c} NH \\ CH \quad CC_6H_5 \\ \| \quad \| \\ N - N \end{array}$$

1° *Metodo:* gr. 30 di benzoilidrazide e gr. 10 di formamide si pongono in un palloncino con codetta per distillazione frazionata, riscaldato a bagno di rena. A leggero calore si forma un liquido omogeneo rossastro, il quale presto entra in ebullizione svolgendo vapor d'aqua e un pò d'ammoniaca; dopo circa un'ora di regolare reazione, quando di vapor d'acqua non se ne svolge più, si aumenta la fiamma e allora distilla fra 270 e 290° del triazolo impuro per benzamide che proviene dalla parziale formazione di formidrazide per scambio del radicale acido colla formamide: bisogna tener calda la codetta del palloncino perchè non si ostruisca colla sostanza che solidifica. L'operazione dura in tutto circa due ore. Nel palloncino rimane un liquido bruno che solidifica e che contiene con qualche impurezza il feniltriazolo. Si tratta con acido cloridrico a caldo in cui si scioglie e lascia indietro molta parte resinosa bruna. La soluzione si fa bollire a ricadere per qualche tempo, eppoi si tira a secco a b. m.

Così il feniltriazolo rimane allo stato di cloridrato solubile e la benzamide si trasforma in acido benzoico e cloruro d'ammonio. Si riprende con acqua, si filtra a freddo e la soluzione si mette in un imbuto a rubinetto e si tratta con bicarbonato sodico fino a che si vede effervescenza: la base si separa come una pasta molle, giallognola che si attacca al vetro e si estrae con etere. Distillato il solvente rimane un olio fluorescente, che per lungo riposo cri-

stallizza in picooli aghi riuniti io masse sferoidali. Il rendimento fu del 15 % del teorico.

2° *Metodo*: Si prendono quantità equimolecolari di formidrazide e benzamide e si conduce l'operazione come sopra. Si ottenne lo stesso prodotto, ma con rendimento anche più scarso. Il feniltriazolo è solubilissimo nell'alcool, nel cloroformio, nell'acetone e nel benzolo dal quale si può cristallizzare: fonde a 118°. Era già stato ottenuto per altra vià da G. Yung [1].

Per la sua identificazione ho separato e analizzato i sali.

Cloridrato di c-feniltriazolo $C_8H_7N_3,HCl$. Si scioglie la base in acido cloridrico, si tira a secco e si scioglie il cloridrato in pochissimo alcool, in cui è molto solubile e aggiungendo etere si depone in aghetti splendenti bianchi fs. 195°.

Gr. 0,1723 di sostanza dettero 34,8 cc. di azoto a 16° e 742 mm.

Gr. 0,1320 di sostanza consumarono 7,2 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento corrispondente a gr. 0,0257 di cloro.

Calc. %: N = 23,14; Cl = 19,55; trovato %: N = 23,28; C = 19,47;

Cloroplatinato di c-feniltriazolo. $(C_8H_7N_3, HCl)_2\ PtCl_4, 2H_2O$. Si scioglie la base in acido cloridrico di media concentrazione e si aggiunge cloruro platinico concentrato. Il precipitato ridisciolto a caldo nello stesso liquido cristallizza in lamelle gialle-arancio che a 255° si decompongono. Contengono due molecole di acqua di cristallizzazione: Young lo ebbe con tre molecole di acqua.

Gr. 0,3439 di sostanza seccata all'aria persero a 100° gr. 0,0328 di acqua; gr. 0,374 di sostanza seccata all'aria persero a 100° gr. 0,036 di acqua.

Calcolato: H_2O = 9,33; trovato: H_2O = 9,53 — 9,62;

Gr. 0,3276 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,3342 di anidride carbonica e gr. 0,0795 di acqua.

Gr. 0,3111 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,868 di platino.

Calcolato: C = 27.44; H = 2,57; Pt 27.85;

Trovato: C = 27,80; H = 2,35; Pt 27,90;

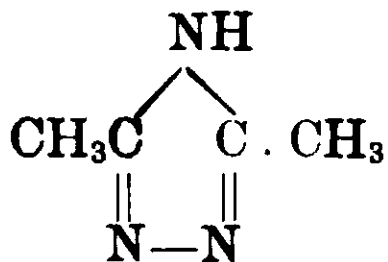
Tetracloroplatinato di feniltriazolo $(C_8N_3H_7)_2\ PtCl_4$. Il cloroplatinato normale per ebullizione in soluzione acquosa perde due molecole di acido cloridrico e dà un composto fioccoso giallo pochissimo solubile.

[1] Chem. Society *79*, p. 659.

Gr. 0,3393 di sostanza dettero gr. 0,1053 di Platino.

Calcolato: Pt = 31,04; trovato Pt = 31,00.

c-Dimetiltriazolo

$$\begin{array}{c} NH \\ CH_3C \quad C.CH_3 \\ \| \quad \| \\ N-N \end{array}$$

Gr. 18.5 di acetidrazide e gr. 15 di acetamide si misero in un palloncino a distillazione e si scaldò a bagno di rena con piccola fiamma in modo da avere una lenta e regolare ebullizione. Si forma e distilla acqua con un po' d'ammoniaca, poi incalzando col riscaldamento si distilla tutta la sostanza e si rettifica più volte il prodotto passato oltre a 100°, ricavando il dimetiltriazolo che bolle a 268°. Per avere una purificazione ulteriore lo sublimai in un bicchiere sorretto a metà da un cartone forato e con un altro bicchiere più largo capovolto che poggiava sul cartone e copriva l'altro. Si ebbe in cristalli bianchi fs. 141°.

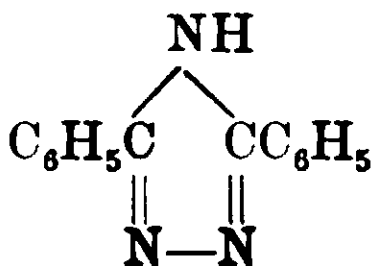
Il dimetiltriazolo fu ottenuto anche da Stollè dalla diacetoidrazide e cloruro di zinco ammoniacale [1].

Gr. 0,1926 di sostanza dettero 70.8 cc. di azoto a 19° e 752 mm.

Calcolato: N = 43.29; trovato: N = 43.22.

Non precipita, anche in soluzione concentrata, con acido picrico, acido ossalico e cloruro di platino.

c-Difeniltriazolo

$$\begin{array}{c} NH \\ C_6H_5C \quad CC_6H_5 \\ \| \quad \| \\ N-N \end{array}$$

Gr. 10 di benzidrazide e gr. 10 di benzanilide messi in un pallone a distillazione, furono scaldati blandamente per mezz'ora in modo da avere una lenta ebullizione, poi si aumentò la temperatura e si distillò fino a che il termometro nei vapori arrivò a circa 320°. Il poco prodotto distillato era formato da acqua, benzamide e benzonitrile. La parte rimasta nel palloncino ancora fusa uf versata in una capsula e dette una massa verdastra: venne

[1] I. f. prakt. Chemie, *69*, p. 153.

trattata ripetutamente con potassa al 10 % a caldo, rimovendo la sostanza che diventa pastosa con un pestello per facilitarne il contatto col liquido. La potassa estrae il difeniltriazolo che si precipita con acido cloridrico: il rendimento fu di gr. 4. Si purifica cristallizzandolo dall'alcool e si ottiene con una molecola di acqua di cristallizzazione.

Gr. 0.705 di sostanza persero a 100° gr. 0,0538 di acqua

Calcolato: $H_2O = 7,53$; trovato % $H_2O = 7.62$.

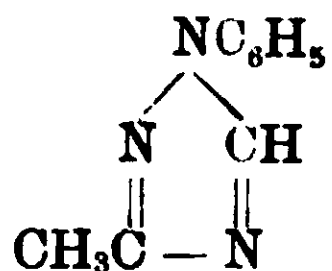
Gr. 0.268 di sostanza di anidra dettero gr. 0,746 di anidride e gr. 0,1276 di acqua

Calcolato: $C = 76.02$; $H = 4.97$; trovato %: $C = 75.91$; $H = 5.28$.

Il difeniltriazolo era stato già ottenuto da Pinner nelle sue ricerche sugli imidoeteri (1).

La parte insolubile in potassa è biazossolo pure sostanza conosciuta (2) e che proviene per perdita di acqua dalla dibenzidrazide (3) che si forma nella reazione dalla benzidrazide e benzamide.

1-Fenil-3-metiltriazolo 1.2.4.

$$\begin{array}{ccc} & NC_6H_5 & \\ & / \quad \backslash & \\ N & & CH \\ \| & & \| \\ CH_3C & - & N \end{array}$$

50 gr. di acetofenilidrazide e 20 gr. di formamide furono scaldati in un pallone a distillazione frazionata a bagno di rena. Per due ore si scaldò con piccola fiamma e distillò acqua con poca sostanza oleosa, poi aumentando il riscaldamento fu distillato tutto il prodotto, che passò per la maggior parte a 250-270°.

Fu trattato tutto insieme con acqua e potassa e si estrasse la parte oleosa con benzolo. Distillato il solvente, l'olio fu fatto bollire a ricadere per sei ore con acido cloridrico per saponificare l'acetofenilidrazide inalterata, che poteva esserci e qualche prodotto analogo, poi a freddo si trattò con aldeide benzoica che precipita la fenilidrazina, come derivato benzilidenico, e il liquido filtrato, fatto bollire in vaso aperto per scacciare l'eccesso di aldeide, fu dopo nuovamente trattato con potassa ed estratti i tria-

(1) Berichte *27*, p. 977.
(2) Günther Ber, 1889, p. 592; Pinner Ber, 1894, p. 1006,
(3) Pellizzari. Rend. Acc. Lincei, VIII, *5*, pag. 327.

soli con benzolo. L'olio ricavato fu distillato e si prese la porzione che bolle fra 250-280° che è la maggiore. In questo prodotto si trovano il feniltriazolo e i due fenilmetiltriazoli formatisi per il parziale scambio dei radicali acidi differenti nell'idrazide e nell'amido. Per separare il feniltriazolo profittai della poca solubilità del suo nitrato: perciò trattai l'olio, a poco a poco per evitare il riscalda mento, con acido nitrico dei reattivi ed ebbi un precipitato abbondante che separai alla pompa. Siccome il nitrato e il picrato di feniltriazolo non erano stati descritti e per la loro poca solubilità servono a identificare la base, li descrivo qui:

Nitrato di 1-feniltriazolo 1.2.4 $C_8H_7N_3$, NO_3H — E' poco solubile nell'acqua a freddo ma assai a caldo e cristallizza in aghetti bianchi splendenti fs. 141°

gr. 0,142 di sostanza dettero 32 cc. di azoto a 16°,4 e 760 mm.

Calcolato: N = 26.92; trovato °/₀ N = 27.06.

Picrato di 1-feniltriazolo 1.2.4 $C_8H_7N_3$. $C_6H_2(NO_2)_3OH$ — Precipita aggiungendo una soluzione di acido picrico ad una di un sale della base e si purifica cristallizzandolo dall'acqua. Fonde a 159°.

gr. 0.1502 di sostanza dettero 28,8 cc. d'azoto a 15°,2 e 758 mm.

Calcolato: N = 22.45; trovato: N = 22.64.

Separato il nitrato di feniltriazolo, il liquido, che contiene i nitrati dei due fenilmetiltriazoli, si tratta al solito con potassa e si estraggono le basi col benzolo. Evaporato il solvente si distillò frazionatamente prendendo la porzione che passa fra 270 280° che è la più abbondante e che a freddo si rapprese in una massa bianca cristallina che fu separata alla pompa da una parte oleosa. Il prodotto solido è il 1-fenil-3-metiltriazolo che strizzato fra carta e cristallizzato dall'acqua si ebbe in aghi fs. a 86°,5 e bollente a 274° come era stato descritto da Andreocci che l'aveva ottenuto per altra via [1]

gr. 0.2275 di sostanza dettero gr. 0.5685 di anidride carbonica e gr. 0.1202 di acqua

gr. 0.2481 di sostanza dettero 54 cc di azoto a 12°,8 e 759 mm.

Calcolato: C = 67.93; H = 5.66; N = 26.41.

Trovato °/₀: C = 68.13; H = 5.86; N = 26.03.

[1] Ricerche eseguite nel 1890-91 nell'Istituto chimico di Roma.

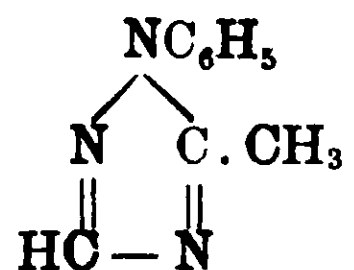
Picrato di 1-fenil-3-metiltriazolo $C_9H_9N_3$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ - Precipita per aggiunta di acido picrico alla soluzione acquosa della base. Cristallizza dall'alcool in lunghi aghi sottili, pieghevoli, di splendore setaceo giallo chiari. Fonde a 171°

gr. 0,1025 di sostanza dettero 19 cc. di azoto 12°.3 e 758 mm.

Calcolato: N = 21.65; trovato: N = 21.88.

Nella parte oleosa, che non è molta, si trova l'1-fenil-5 metiltriazolo, che fu separato come picrato nel modo che sarà detto qui appresso.

1-Fenil-5 metiltriazolo 1-2-4

```
     NC6H5
     /  \
    N    C.CH3
    ||   ||
    HC — N
```

Questa sostanza era stata ottenuta per riscaldamento dell'acido fenilmetiltriazolcarbonico da Bladin (1) il quale erroneamente gli aveva attribuito la formula dell'isomero 1-3, la qual cosa fu poi rettificata da vari autori; più tardi crederono di ottennerlo anche Bamberger e Gruyter (2), ma mentre Bladin, che ebbe poco prodotto e impuro, la descriveva come un olio che non solidifica neppure a — 10° e bolle circa a 250°, Bamberger e Gruyter la descrissero come una sostanza solida fusibile a 191°, ciò che mi parve poco probabile confrontando i punti di fusione di triazoli della stessa serie. In un altro lavoro dimostrerò che la sostanza fusibile a 191° è cianfenilacetamidina, che ha la stessa formula bruta, mentre il fenil-5 metiltriazolo è un olio che non cristallizza neppure a — 15°, è bolle a 275°. Quest'olio l'ottenni col metodo di Bladin, come col seguente mio metodo.

Gr. 50 di formilfenilidrazide e gr. 25 di acetamide furono scaldati e distillati, come è detto per il composto isomero, prima descritto e il prodotto subì le stesse manipolazioni. L'olio distillato fra 250-270°, saturato con acido nitrico dei reattivi dette anche in questo caso una buona quantità di nitrato di feniltriazolo cristallizzato. Le acque madri che contengono i nitrati dei due fenilmetiltriazoli e di un pò di feniltriazolo, furono trattate con potassa

(1) Berichte, *18*, p. 1544.
(2) Berichte, *26*, p. 2385.

ed estratte con benzolo e l'olio ricavato fu distillato e si prese la porzione bollente a 250-270°. Quest'olio a freddo con un cristallino di 1-fenil-3-metiltriazolo separa un poco di questo prodotto, che fu tolto alla pompa e l'olio residuo, che è 1-fenil-5-metiltriazolo impuro, siccome non cristallizza e la distillazione frazionata non è sufficiente a da e un prodotto puro, fu trasformato in picrato

Picrato di 1-fenil5-metiltriazolo $C_9H_9N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$. — L'olio sospeso in acqua fu trattato con soluzione di acido picrico finchè si formava precipitato. Il prodotto cristallizzato dall'alcool dette in abbondanza un picrato in cristalli prismatici, corti pesanti che purificati ancora una volta fondono a 146°. Dalle acque madri si ottiene ancora lo stesso prodotto e poi cristallizza il picrato di 1-fenil-3-metiltriazolo che per la sua maggiore solubilità e per essere in minor quantità, era rimasto disciolto e si ebbe nei già descritti aghi capillari setacei caratteristici. Talvolta anche il picrato di 1-fenil-5-metiltriazolo può cristallizzare in forme allungate, sempre però differenti dagli aghi capillari. Questi cristalli lasciati per molto tempo nel liquido alcoolico si trasformano nei cristalli corti prismatici caratteristici.

Gr. 0,3575 di sostanza dettero gr. 0,2105 di anidride carbonica a gr. 0,073 di acqua.

Gr. 0,1455 di sostanza dettero 36,4 cc. di azoto a 13° e 759 mm.

Calcolato: $C = 46,31$; $H = 3,09$, $N = 21,65$.

Trovato: $C = 46,39$; $H = 3;30$; $N = 21,53$.

Il picrato puro triturato finamente lo trattai a ricadere ripetutamente con acqua, potassa e benzolo. Dal benzolo per eliminazione del solvente ebbi la base come olio che bolle a 275°.

Benchè, come è stato detto nella parte generale, per lo scambio parziale dei radicali acidi fra l'idrazide e l'amide si formino dalla acetofenilidrazide e formamide, come dalla formofenilidrazide e acetamide, tanto l'1-fenil-3-metiltriazolo come l'1-fenil-5-metiltriazolo, pure il primo è più abbondante nel prodotto della prime reazione e il secondo nel prodotto della seconda.

Cloroptatinato di 1-fenil5-metiltriazolo $(C_9H_9N_3.HCl)_2PtCl_4,2H_2O$ — La base pura ricavata dal picrato fu sciolta in acido cloridrico di media concentrazione e quindi aggiunsi cloruro di platino. Il precipitato sciolto a caldo nello stesso liquido cristallizza in larghe lamine gialle fusibile con decomposizione a 129°.

Gr. 3,412 di sostanza persero a 100° gr. 0,0167 di acqua e scaldati poi fino a 200° persero complessivamente fra acqua e acido cloridrico gr. 0,0803 e infine per calcinazione lasciarono gr. 0,086 di platino.

Calcolato: $2H_2O = 4,71$; $2H_2O + 4HCl = 23,83$; $Pt = 25,47$.

Trovato: $2H_2O = 4,89$; $2H_2O + 4HCl = 23,53$; $Pt = 25,20$.

Tetracloroplato-1-fenil5-metiltriazolo $(C_9H_9N_3)_2PtCl_4$. — Il cloroplatinato normale a freddo non si altera coll'acqua, ma a caldo si scioglie e prima di arrivare all'ebullizione comincia a decomporsi e all'ebullizione perde due molecole di acido cloridrico e forma un precipitato giallo chiaro, amorfo insolubile.

Gr. 0,1174 di sostanza dettero gr. 0.0349 di platino.

Calcolato: $Pt = 29,70$.

Trovato: $Pt = 29,55$.

Identità del 3-metiltriazolo col 5-metiltriazolo.

L'Andreocci dall'1-fenil 3-metiltriazolo ottenne il 3-metiltriazolo bruciando il fenile col permanganato in soluzione acida (¹). Collo stesso procedimento tolsi il fenile all'isomero 1-fenil-5-metiltriazolo ed ebbi la stessa sostanza descritta da Andreocci.

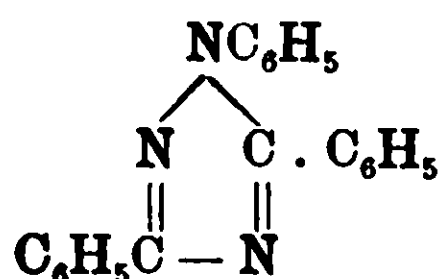
Gr. 25 di sostanza pura, in cinque porzioni di cinque grammi ciascuna furono messi in bottiglie di due litri con 50 gr. di acido solforico diluito con 250 gr. di acqua e 50 gr. di permanganato sciolto in 800 gr. di acqua. Dopo sei giorni i liquidi erano scolorati; si tolsero gli ossidi di manganese precipitati e i liquidi riuniti furono saturati con carbonato sodico e quindi acidificati leggermente con acido acetico e aggiunto acetato di rame.

Si ebbe un precipitato azzurro chiaro che fu raccolto, lavato accuratamente e quindi sospeso in acqua e trattato con idrogeno solforato per precipitare il rame. Il liquido filtrato si trattò con idrato di bario in accesso, eppoi con anidride carbonica per togliere l'acido solforico e quindi evaporata la soluzione limpida si ebbe un residuo solido che è il metiltriazolo greggio. Fu purificato distillandolo quattro volte e si ebbe un prodotto bianco deliquescente che fondeva verso 85°; lo purificai ancora precipitandolo col solfato di rame e ripetendo le operazioni già dette e dopo

(¹) Rend. Acc. Lincei, 1891, Vol. VIII, pag. 459.

distillazione fondeva a 95° e confrontato con un campione di 3-metiltriazolo inviato dal compianto Audreocci fu trovato identico. Si poteva fare lo stesso trattamento sull'1-fenil2-metiltriazolo simmetrico ma ci sembrò inutile, perchè oscillazione dell'idrogeno iminico fra le posizioni simmetrica e asimmetrica era già stata dimostrata col nostro esperimento bruciando il fenile all'1-feniltriazolo simmetrico e a quella asimmetrico [1]. Rimaneva così dimostrata la esistenza di un solo c-metiltriazolo.

Trifeniltriazolo 1.2.4.

$$\begin{array}{ccc} & NC_6H_5 & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ N & & C\,.\,C_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_6H_5C & - & N \end{array}$$

1. Metodo. — Dalla benzamide e β benzoilfenilidrazide — Gr. 8 di benzamide e gr. 13,6 di β benzoilfenilidrazide [2] furono mescolati e messi in un palloncino a distillazione scaldato a bagno di rena; a leggero calore la miscela fuse e cominciò a reagire sviluppando vapor d'acqua. Dopo sei ore di lenta reazione si inalzò la temperatura per distillare la benzamide che non aveva reagito e altri prodotti secondari, il termometro salì rapidamente a 200° e si distillò fino a 280°. La parte distillata era principalmente benzamide e poco benzonitrile e la parte non distillata era trifeniltriazolo greggio (gr. 7,3). Fu purificato facendolo bollire a ricadere per quattro ore in soluzione potassica idroalcoolica per saponificare della benzalinide e della benzidrazide, che potevano esserci, eppoi scacciato l'alcool, si raccolse per raffreddamento una sostanza quasi solida, che fu cristallizzata dall'alcool, decolorandola col carbone animale. Così il trifeniltriazolo si ebbe in minuti cristalli bianchi fs: a 104-105°.

Gr. 0,2848 di sostanza dettero gr. 0,845 di anidride carbonica e gr. 0,1352 di acqua.

Gr. 0,1863 di sostanza dettero 22.2 ce. di azoto e 15° e 753 mm.

Calcolato: C = 80;80; H = 5,05; N = 14,14.

Trovato: C = 80,98; H = 5,27; N = 13,98.

2. Metodo — Dalla benzamide e α-benzoilfenilidrazide — E'

(1) Gazz. Chim. It., 32, I, pag. 189.

(2) Liebig's Ann. 190, pag. 189.

meno raccomandabile a causa della preparazione della α-benzoilfenilidrazina. Essa fu ottenuta col metodo di Widmann [1] un poco da me modificato e che qui trascivo.

Gr. 60 di acetofenilidrazide sciolti in benzolo si trattano con 45 cc. di cloruro di benzoile e si fa bollire a ricadere a b. m. per alcune ore. Così tutto si sciolse e si sviluppò acido cloridrico. Evaporato il benzolo rimase un olio che sciolto in alcool mi dette per cristallizzazione gr. 84 di β-acetil-α benzoilfenilidrazide. Gr. 40 di questa sostanza con 175 cc. di acido solforico ordinario diluito, 175 cc. di acqua e 100 cc. di alcool scaldati a b. m. a ricadere per tre ore dettero il solfato di α-benzoilfenilidrazide che con soda libera la base.

Gr. 8 di benzamide e gr. 14 di α-benzoilfenilidrazide furono scaldati nel solito modo per sei ore, poi si aumentò il riscaldamento distillando fino a che il termometro nei vapori segnava 270° e l'olio bruno non distillato fu purificato come nella preparazione precedente, ottenendo il trifeniltriazolo nei soliti cristalli fs. a 104°.

Gr. 0,1489 di sostanza dettero 17 cc. di azoto a 18° e 760 mm.

Calcolato: N = 14,14.

Trovato %: N = 14,05.

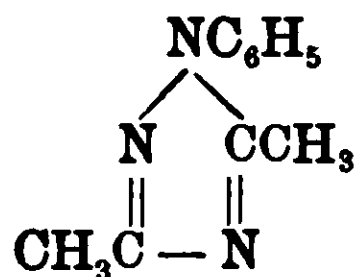
Metodo 3. — Dalla dibenzoilfenilidrazide e ammoniaca. — La dibenzoilfenilidrazide ottenuta da Fischer per azione del cloruro di benzoile sulla monobenzoilfenilidrazide l'ho potuta preparare con un metodo molto semplice e rapido e cioè per azione del cloruro di benzoile sulla fenilidrazina in benzolo a caldo.

Gr. 10 di fenilidrazina in 150 cc. di benzolo e gr. 21,5 di cloruro di benzoile, aggiunti a poco a poco per evitare un eccessivo riscaldamento, furono poi fatti bollire a ricadere per 10 ore; si sviluppò molto acido cloridrico e distillato quindi il benzolo rimase la dibenzoilfenilidrazide che fu lavata con acqua calda e cristallizzata dall'alcool: il rendimento è teorico. In un palloncino a distillazione si misero gr. 13,5 di dibenzoilfenilidrazide e si scaldò a 280° in bagno di acido solforico, facendo gorgogliare nella sostanza fusa l'ammoniaca per tre ore. Poi si seguitò a scaldare ancora per un'ora e quindi il prodotto trattato nel solito modo dette con scarso rendimento il trifeniltriazolo. In conclusione il metodo da preferirsi è il primo.

[1] Nova Acta upsaliensis, serie III, vol. 16, p. 11.

Il trifeniltriazolo fu anche ottenuto da Engelhard per altra via [1]. E' insolubile nell'acqua e assai solubile nell'alcool, nell'etere e nel benzolo. Non ha caratteri basici spiccati e soltanto in soluzione eterea con acido cloridrico secco dà un cloridrato in aghi fs. a 174° e che in acqua si dissocia.

1-fenil-3-5-dimetiltriazolo 1.2.3.

$$\begin{array}{c} NC_6H_5 \\ / \quad \backslash \\ N \quad CCH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3C - N \end{array}$$

Gr, 40 di acetamide e gr. 50 di acetofenilidrazide si posero in un pallone a distillazione e si scaldò a bagno di sabbia per otto ore a leggero calore in modo da avere una leggera ebullizione e così distillò dell'acqua ammoniacale e poca parte oleosa. Aumentando il riscaldamento il termometro arrivò a 180° e distillò un pò di anilina ed aumentando ancora si arrivò fino a 285° distillando quasi ogni cosa. Trovai conveniente raccogliere tutto insieme il distillato, che in un separatore fu sbattuto con acqua e potassa e quindi estratto l'olio con etere.

Svaporato l'etere, l'olio fu fatto bollire con acido cloridrico per sette ore a ricadere, per saponificare dell'acetanilide che si forma come prodotto secondario, quindi si fece bollire in capsula per scacciare col vapor d'acqua qualche altra impurezza. Il liquido limpido fu trattato con potassa in un separatore ed estratto l'olio con etere e quindi distillato frazionatamente; a 180° passa un pò di anilina e a 280-283° il fenildimetiltriazolo come olio giallo che fu nuovamente rettificato un paio di volte e si ebbe puro in cristalli bianchi fs. a 43° e che distilla a 281° A causa del basso punto di fusione questi cristalli stentano a formarsi. Il fenildimetiltriazolo è solubilis nell'alcool, nell' etere e nel benzolo e poco solubile nell' acqua; però lasciato all'aria assorbe umidità che basta a farlo fondere.

Gr. 0,2288 di sostanza dettero gr. 0,578 di anidride carbonica e gr. 0,1313 di acqua.

Gr. 0,150 di sostanza dettero 31 cc. di azoto a 19° e 754 mm.

Calcolato %: C = 69,36; H = 6.35; N = 24,27.

Trovato: C = 68,88; H = 6,36; N = 23,93.

(1) J. für Prak. Chemie, 54, p 143.

Il peso molecolare fu determinato colla densità di vapore a 300° coll'apparecchio di V. Meyer.

Gr. 0,1115 di sostanza dettero 15,9 cc. di aria a 20° e 760 mm. Peso molecolare calcolato = 173; trovato = 171,7.

Cloroplatinato di fenildimetiltriazolo $(C_{10}H_{11}N_3, HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$.

Precipita in polvere gialla pesante aggiungendo cloruro piatinico alla soluzione cloridrica della base. Per cristallizzazione nell'acido cloridrico diluito, fu ottenuto in prismi lunghi aghiformi aranciati. Disseccato all'aria contiene due molecole di acqua e fonde a 185-186°, e allo stato anidro fonde a 195°. Fu analizzato allo stato idrato.

Gr. 0,2456 di sostanza dettero 32 cc. di azoto a 19° e 754 mm.

Gr. 0,2935 di sostanza dettero gr. 0,3245 di anidride carbonica e gr. 0,103 di acqua.

Gr. 0,3637 di di sostanza persero a 100° gr. 0,0167 di acqua, eppoi a 185-190° persero complessivamente fra acqua e acido cloridrico gr. 0,0843.

Gr. 0,2877 di sostanza dettero gr. 0,070 di platino.

Calc. C 30,30; H 3,53; N 10,60; 2 H_2O 4,54; $2H_2O$ + 4 H Cl 22.96; Pt 24,33
Trov. C 30,15: H 3.89; N 10,42; 2 H_2O 4,59; $2H_2O$ + 4 H Cl 23,17; Pt 24.62

Questo cloroplatinato si scioglie assai bene nell'acqua calda senza decomporsi, soltanto dopo lunga ebullizione si separa qualche straccetto giallo per perdita di acido cloridrico.

Picrato di fenildimetiltriazolo $C_{10}H_{11}N_3, C_6H_2(NO_2)_3OH$.

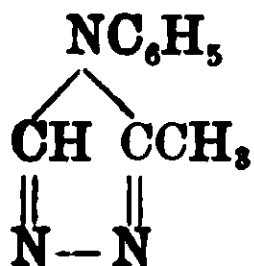
Si precipita per aggiunta di acido picrico ad una soluzione cloridrica della base. Cristallizzato dall'alcool è in lunghi aghi giali fs. a 156°.

gr. 0,2385 di sostanza dettero gr. 0,4204 di anidride carbonica e gr. 0,0817 di acqua

gr. 0,180 di sostanza dettero 32,6 cc. di azoto a 23° e 756 mm.

Calcolato C = 47,76 H = 3,48 N = 20,89
Trovato C = 48,07 H = 3,80 N = 20,76

1-Fenil-2-metiltriazolo 1.3.4.

$$\begin{array}{c} NC_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \quad CCH_3 \\ \| \qquad \| \\ N - N \end{array}$$

Trattandosi di un triazolo simmetrico si ha lo stesso prodotto sia adoprando formofenilidrazide e acetanilide, oppure acetofenilidrazide e formanilide. Noi facemmo la reazione con quest'ultima coppia di sostanze, benchè poi in pratica per scambio dei radicali acidi nella reazione si formino anche le sostanze della prima coppia La contemporanea presenza di formanilide e formofenilidrazide però porta alla formazione di feniltriazolo oltre al fenilmetiltriazolo.

gr. 42 di formanilide e gr. 25 di acetofenilidrazide, in una bevuta, furono scaldati a bagno di acido solforico: verso 70° la miscela fuse in un liquido gialliccio che fu tenuto a 170° per cinque ore. Al prodotto si aggiunsero 30 c.c. di soda caustica al 20 %, 30 cc. di acqua e 60 cc. di alcool e si fece bollire a ricadere per tre ore, quindi si fece gorgogliare anidride carbonica e si tirò a secco in capsula a b. m. Dalla massa sempre un po' pastosa si estrassero i triazoli col benzolo a caldo e quindi evaporato il solvente si trattò il prodotto sciropposo con una soluzione satura di acido ossalico fino a che si vedeva formarsi del precipitato. Questo precipitato separato poi alla pompa è ossalato di feniltriazolo, mentre nelle acque madri rimane salificato il fenilmetiltriazolo.

Il precipitato sospeso in acqua e trattato con latte di calce eppoi con anidride carbonica dette una soluzione della quale si ricavò il feniltriazolo simm. fs. a 120° che fu cristallizzato dal benzolo. Per meglio identificarlo ne fu fatto il picrato che dall'alcool si ottiene in aghi fs. a 169° (¹)

gr. 0,193 di picrato dettero 34,5 cc. di azoto a 21° e 754 mm.

Calcolato N = 22,45

trovato % N — 22,38.

Il fenilmetiltriazolo si ricava dalle acque madri del trattamento con acido ossalico, liberandolo colla calce in eccesso, eppoi anidride carbonica. Il liquido filtrato e tirato a secco lascia il prodotto che viene cristallizzato dal benzolo in cui è molto solubile e si ha in cristalli lamellari splendenti fs. a 68° e contiene una mo-

(¹) Gazz. chim. ital., 31, II, 105.

lecola di acqua di cristallizzazione: quando è anidro fonde a 112°
gr. 0,6473 di sostanza persero su acido solforico gr. 0,6684 d'acqua.
gr. 0,9985 di sostanza persero a 100° gr. 0,1017 di acqua.

Calcolato H_2O = 19,16
Trovato H_2O = 10,17 — 10,19

gr. 0,1944 di sostanza anidra dettero 45,2 cc. di azoto a 26° e 759 mm.

Calcolato N — 26,41
Trovato N — 26,39

E' assai solubile nell'acqua, nel benzolo e molto nell'alcool e nel cloroformio.

Picrato di fenilmetiltriazolo $C_9H_9N_3$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$

Si precipita dalla soluzione acquosa della base con acido picrico e si cristallizza dall'alcool: fonde a 134°.

gr. 0,2245 di sostanza dettero gr. 0 384 di anidride carbonica e gr. 0,0708 di acqua.

gr. 0,1607 di sostanza dettero 30,1 cc. di azoto a 24° e 756 mm.

Calcolato N — 21,64; C — 46,39; H — 3,09
Trovato N — 21,53; C — 46,52; H — 3,51

Cloroplatinato di fenilmetiltriazolo $(C_9H_9N_3, HCl)_2PtCl_4$.

Si scioglie la base in poco acido cloridrico concentrato e si aggiungecloruro di platino. Il precipitato formatosi sciolto a caldo nello stesso liquido dette delle lamine aranciate fs. a 206°.

Gr. 0,2146 di sostanza dettero gr 0,2362 di anidride carbonica e gr. 0,0586 di acqua.

Gr. 0,1917 di sostanza dettero 19,4 cc. di azoto a 26° e 756 mm.

Gr. 0,4304 di sostanza dettero gr. 0,1151 di platino.

Calcolato %: C = 29,67 ; H = 2,74 ; N = 11.54 ; Pt = 26,77.
Trovato %: C = 30,00 ; H = 3,02 ; N = 11,41 ; Pt = 26,74.

Tetracloroplatofenilmetiltriazolo $(C_9H_9N_3)_2PtCl_4$.

Il cloroplatinato normale sciolto in acqua dà a caldo per perdita di due molecole di acido cloridrico un precipitato giallo chiaro, amorfo, insolubile.

Gr. 0,3623 di sostanza dettero gr. 0,1075 di platino.

Calcolato : 29,69 ; trovato % Pt = 29, 59.

Genova, Istituto di chimica generale R. Università.

Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone.

Nota III di G. BARGELLINI.

(Giunta il 17 dicembre 1910).

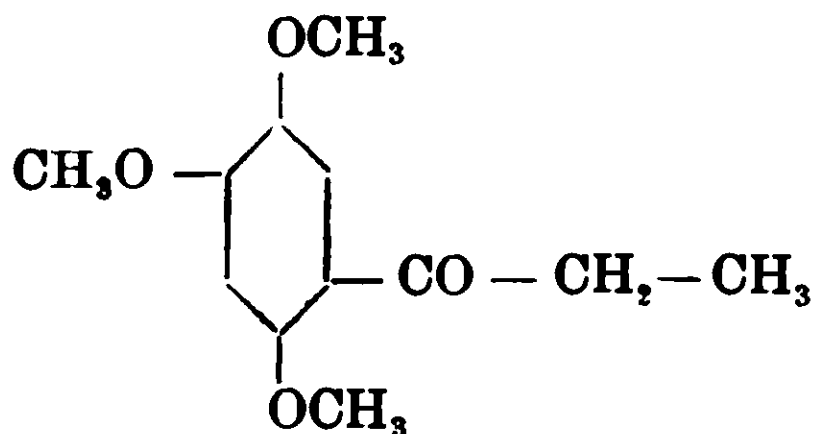
Lo studio dei derivati ossidrilici e metossilici del propiofenone presenta un interesse speciale perchè da tali chetoni si può passare agli alcoli secondari corrispondenti e da questi per disidratazione ai composti propenilici, dei quali molti si ritrovano in natura.

Le ricerche che da poco tempo ho incominciate sui derivati dell'ossiidrochinone [1] mi dànno occasione di avviarmi per questa via alla sintesi dell'asarone.

Dopo aver preparato il 2-4-5-trimetossi-acetofenone e dopo lo studio di alcuni suoi derivati, mi sono occupato del 2-4-5-trimetossi-propiofenone, la descrizione del quale è oggetto della Nota presente. Ho potuto ottenere questa sostanza facendo agire il cloruro di propionile sull'etere trimetilico dell'ossiidrochinone in presenza di cloruro di alluminio. Il composto che si forma fonde a 106°-108°.

Nelle mie precedenti ricerche constatai che il trimetossi-acetofenone per ossidazione con $KMnO_4$ dà acido asaronico e che quindi in esso il gruppo $—CO—CH_3$ occupa rispetto ai tre metossili la stessa posizione che la catena propenilica occupa nell'asarone: per analogia devesi ammettere che anche nel trimetossi-propiofenone che ora descrivo, preparato con una reazione analoga, la catena laterale $—CO—CH_2—CH_3$ occupi la stessa posizione. Siccome non c'è ragione per ammettere il contrario, ho creduto per ora inutile consumare tempo e sostanza per ossidare il trimetossi-propiofenone e trasformarlo in acido asaronico. Siccome inoltre non si ritrova esempio nella letteratura chimica che in simili reazioni avvengano trasposizioni molecolari nel gruppo $—CO—CH_2—CH_3$ (ciò che d'altronde è assai improbabile) al mio trimetossi-propiofenone dovrà essere attribuita la formula:

[1] G. Bargellini e G. Avrutin, Nota I, Gazz. Chim. Ital., 40, (2), 342; Id. id. Nota II, Gazz. Chim. Ital., 40, (2), 347.

```
            OCH3
             |
CH3O —  /\
       |  |
       |  |— CO — CH2—CH3
        \/
         |
        OCH3
```

Un composto di questa formula fu descritto poco tempo fa da Paolini [1] che l'ottenne disidratando con H_2SO_4 al 20 % l'olio ottenuto per azione della KOH sul dibromo-asarone. Il cheto asarone di Paolini fonde a 106°-108°, come il mio trimetossi-propiofenone ed ha lo stesso aspetto cristallino e la stessa solubilità nei comuni solventi organici.

Mescolando quantità eguali del mio trimetossi-propiofenone e del cheto-asarone di Paolini, il punto di fusione della mescolanza rimane inalterato a 106°-108°.

Per il suo cheto-asarone, Paolini descrisse però un semicarbazone poco solubile nell'alcool diluito, cristallizzato in laminette bianche fusibili a 182-183°, mentre dal mio trimetossi-propiofenone ho sempre ottenuto, in varie preparazioni, un semicarbazone discretamente solubile nell'alcool diluito (tanto che, quando si prepara, non si precipita [2]) cristallizzato in grossi prismi e fusibile nettamente a 166-167°. Tale punto di fusione rimane costante anche dopo ripetute cristallizzazioni da diversi solventi.

Avendo Paolini messo gentilmente a mia disposizione qualche decigrammo del suo cheto-asarone, l'ho fatto reagire con cloridrato di semicarbazide e acetato di potassio nelle stesse condizioni in cui ho sempre preparato il mio semicarbazone od ho osservato anche in questo caso la formazione di un semicarbazone perfettamente identico a quello ottenuto dal mio trimetossi-propiofenone e fusibile a 166-167°. Il semicarbazone fusibile a 182-183° descritto da Paolini sarà forse uno stereoisomero di quello fusibile a 167° che io ho ricavato dal suo cheto-asarone.

[1] Paolini, Gazz. Chim. Ital., 40, (1), 113.

[2] Anche il semicarbazone del trimetossi-acetofenone, quando si prepara nelle stesse condizioni, si deposita lentamente e resta per la maggior parte in soluzione; questa difficoltà a depositarsi sembra quindi una proprietà comune di simili α - chetoni derivati dall'ossiidrochinon - trimetiletere ed é da riferirsi probabilmente all'influenza sterica che il gruppo metossilico della posizione 2 esercita sul vicino — CO.

Il punto di fusione 166-167° del composto che io ho ottenuto per azione del cloridrato di semicarbazide e acetato di potassio sul mio trimetossi-propiofenone (o sul cheto asarone di Paolini) potrebbe far nascere il dubbio che fosse, non un semicarbazone, ma acetil-semicarbazide fusibile a 165°, la cui formazione in analoghi casi è stata qualche volta constatata [1]. Ma questa ipotesi è assolutamente da escludersi non solo perchè le analisi che di tale composto io ho fatte sono in perfetto accordo colla formula $C_{13}H_{19}O_4N_3$ (per cui si calcola C °/₀ 55,51 ; H °/₀ 6,76 ; N °/₀ 14,97) e assai lontane dal calcolato per la formula $C_3H_7O_7N_3$ (C °/₀ 30,77 ; H °/₀ 5,98 ; N °/₀ 35,90), ma anche perchè per azione dell'acido solforico diluito, questo composto viene saponificato, rigenerando il trimetossi propiofenone primitivo facilmente riconoscibile.

PARTE SPERIMENTALE.

1-2-4-trimetossi-benzene. — Questo prodotto fu preparato dall'ossiidrochinon-triacetato col metodo indicato da Schüler [2] coll'aiuto cioè del solfato dimetilico. Bolle a 247°.

2-4-5-trimetossi-propiofenone. — Gr. 17 di cloruro di alluminio sublimato furono posti in un palloncino (munito di refrigerante a ricadere chiuso con un tubo a cloruro di calcio) insieme con una soluzione di gr. 12 di cloruro di propionile in 50 c.c. di CS_2. Raffreddando esternamente il palloncino con una corrente di acqua, vi aggiunsi poco per volta una soluzione di gr. 19 di etere trimetilico dell'ossiidrochinone in 50 c.c. di CS_2. Cominciò tosto a svilupparsi HCl mentre il cloruro di alluminio si trasformò in una massa pastosa prima gialla, poi rossa che alla fine della reazione rimase di colore verde bruno. Lasciai stare il palloncino a temperatura ordinaria agitandolo spesso finchè fu quasi terminato lo sviluppo di HCl cioè per circa 12 ore. Decantai allora il CS_2 che contiene disciolto il cloruro di propionile e l'ossiidrochinon-trimetiletere che non hanno preso parte alla reazione, e decomposi con acqua fredda la massa pastosa verde-bruna che è il prodotto della reazione. Rimase così indisciolto un olio rosso-bruno pesante che fu estratto con etere. L'etere fu sbattuto più volte con una soluzione diluita di NaOH.

[1] Ruppe e Hinterlach, B., 40, 4770.
[2] Schüler, Arch. Pharm., 245, 262.

Aggiungendo HCl a questa soluzione si precipita un prodotto oleoso rosso-bruno che dopo qualche tempo si solidifica. Si può purificare con ripetute cristallizzazioni nell'acqua bollente con carbone animale. E' in aghetti bianchi che si fondono a circa 120°. Il prodotto puro si scioglie negli alcali con colorazione gialla. Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione giallo-verdastra. La sua soluzione acquosa con cloruro ferrico dà una colorazione verde. Questo prodotto è molto probabilmente *l'etere 4-5-dimetilico del 2-4-5-triossi-propiofenone* che si è formato per l'azione saponificante del cloruro di alluminio. Avendone pochissimo a disposizione, non l'ho potuto per ora studiare di più.

L'etere dal quale con la soluzione di NaOH era stata portata via la sostanza precedentemente descritta, fu fatto evaporare: restò un residuo cristallino bianco (gr. 17) che raccolsi su filtro lavandolo con poco etere. La sostanza si purifica poi cristallizzandola dall'alcool diluito caldo dal quale si ottiene in aghetti bianchi che presentano il punto di fusione costante 106-108°. Nell'acqua bollente si scioglie poco: per lento raffreddamento, la parte disciolta si deposita in aghi lunghi anche 4-5 cm. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione giallo-verdastra. La soluzione acquosa non si colora con cloruro ferrico.

Aggiungendo alla soluzione acquosa alcune gocce di una soluzione di nitroprussiato sodico e una goccia di soluzione di KOH, si ha un'intensa colorazione rossa che dopo pochi momenti diventa giallo chiara.

La sostanza fu seccata nel vuoto su H_2SO_4 fino a peso costante e analizzata.

Gr. 0.3132 di sostanza dettero gr. 0,7368 di CO_2 e gr. 0,2018 di H_2O. Donde per cento:

Calcolato per $C_{12}H_{16}O_4$: C 64,28; H 7,14;

Trovato: C 64,15; H 7,15.

Semicarbazone del trimetossi-propiofenone. — Ho disciolto gr. 1 di sostanza in poco alcool metilico ed ho aggiunto una soluzione acquosa di gr. 1 di cloridrato di semicarbazide e gr. 1 di acetato di potassio. Dalla soluzione (anche dopo lunga agitazione e anche se furono usate le quantità strettamente necessarie di alcool e di acqua) non si deposita nulla. Lasciandola svaporare lentamente all'aria oppure in un essicatore nel vuoto, si deposita una sostanza

ben cristallizzata che si raccoglie su filtro e si lava bene con acqua. Facendola cristallizzare di nuovo per svaporamento lento di una soluzione idroalcoolica, si ottiene in grossi cristalli esagonali scolorati. La sostanza così purificata e seccata in un essicatore si fonde nettamente a 166–167°: lasciando raffreddare, si solidifica e si fonde poi di nuovo a 166-167°. Tale punto di fusione si mantiene costante anche dopo altre simili cristallizzazioni dall'alcool diluito. La sostanza è discretamente solubile nell'acqua bollente, da cui per raffreddamento si deposita in piccoli prismi ben formati fusibili a 166-167°. Nell'alcool si discioglie facilmente e per aggiunta di acqua si deposita con difficoltà soltanto parzialmente. Anche nel benzolo è facilmente solubile e per lento svaporamento della soluzione si deposita in grossi cristalli esagonali trasparenti fusibili a 166-167°. Dalle acque madri di questi si hanno altri simili cristalli fusibili alla stessa temperatura. Facendo svaporare completamente il benzolo. si ha una terza porzione di cristalli, fusibili essi pure a 165-167°.

La sostanza cristallizzata dall'alcool diluito fu seccata nel vuoto in un essicatore ad H_2SO_4 fino a peso costante e analizzata.

Gr. 0,2824 di sostanza dettero gr. 0,5752 di CO_2 e gr. 0,1674 di H_2O.

Gr. 0.2478 di sostanza dettero c.e. 32,5 di N misurati a 17° e 759 mm. Donde per cento:

Calcolato per $C_{13}H_{19}O_4N_3$: C 55,51 ; H 6,76 ; N 14,97 ;

Trovato : C 55.54 ; H 6,58 : N 15,12.

In un'altra combustione di cui mi andò perduta la determinazione di H, trovai 55.30 % di C.

La sostanza fusibile a 166-167° per i dati analitici che fornisce corrisponde quindi alla formula del semicarbazone del trimetossipropiofenone.

Riscaldando questo semicarbazone con acido solforico diluito, viene saponificato. Poco a poco si discioglie completamente e dalla soluzione si deposita per raffreddamento il trimetossi-propiofenone in lunghi aghi bianchi fusibili a 106-108°.

Ossima del trimetossi-propiofenone. — Una soluzione alcoolica di trimetossi-propiofenone fu mescolata con una soluzione acquosa di cloridrato di idrossilammina e di carbonato di sodio in leggero eccesso sulle quantità calcolate.

Dopo due ore di risoaldamento a b. m a ricadere aggiunsi acqua e raccolsi su filtro l'ossima depositatasi. Potei averla pura e ben cristallizzata sciogliendola in poco alcool e aggiungendo acqua fino a intorbidamento. Dopo poco tempo si depositò l'ossima in foglie scolorate fusibili a 106-108° come il trimetossi-propiofenone, dal quale però si può facilmente distinguere per il differente aspetto cristallino.

La sostanza fu seccsta nel vuoto su H_2SO_4 fino a peso costante e analizzata.

Gr. 0,3278 di sostanza dettero c.c. 18 di N misurati a 18° e 756 mm.

Donde per cento:

Calcolato per $C_{18}H_{17}O_4N$: N 5,86;

Trovato: N 6,28.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Ricerche sulla stricnina e brucina.

Nota II di R. CIUSA e SCAGLIARINI.

(*Giunta il 5 gennaio 1911*).

I metodi più comuni di indagine che per la maggior parte degli alcaloidi hanno contribuito più o meno largamente a stabilirne la costituzione, non hanno dato finora per la stricnina e brucina alcun risu tato notevole [1].

L'ossidazione della stricnina e brucina ha formato oggetto di molte ricerche: nel 1884 Hanssen per ossidazione dei due alcaloidi con acido cromico ottenne un acido $C_{15}H_{17}O_2COOH$ [2]. Disgraziatamente questo A. non ha dato delle indicazioni sufficientemente esatte sul modo di separare tale acido dai prodotti della reazione, sicchè nessun altro [3] è riuscito a riottenerlo. Anche Löbisch e Schoop [4] che dicono di esservi riusciti e descrivono il processo da loro seguìto, secondo lo stesso Hanssen [5] non lo hanno ottenuto allo

(1) Escludendo s'intende le recentissime ed interessanti ricerche di H. Leuchs sull'ossidazione dei due alcaloidi. Vedi in proposito più avanti.

(2) Berichte *17*, 2849; *18*, 777, 1917.

(3) I. Tafel e N. Moufang, Ann. d. Chemie, *104*, 30.

(4) Monatsheft. 7, 615.

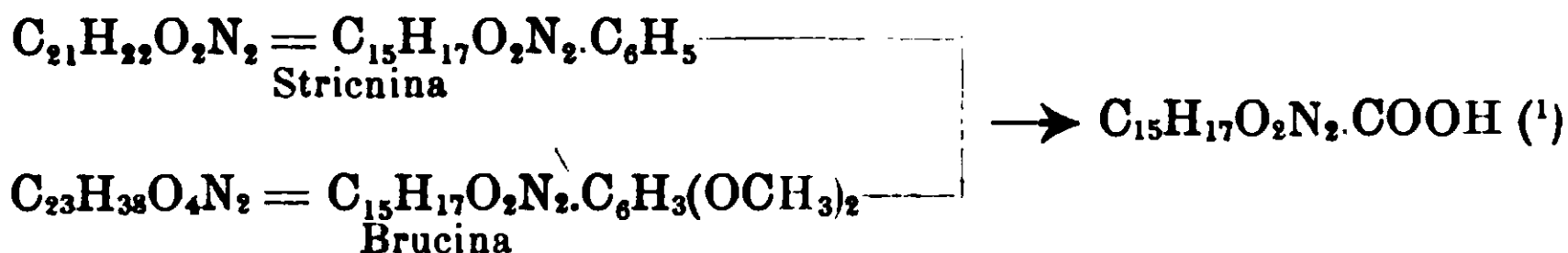
(5) Berichte, *20*, 466.

stato puro. Noi abbiamo ripetutamente cercato di preparare tale acido seguendo le indicazioni di Löbisch e Schoop senza alcun risultato.

Il poter ottenere questa sostanza e confermarne quindi l'esistenza appare oltre ogni modo interessante quando si osservi che fornendo i due alcaloidi lo stesso acido, la brucina dovrebbe contenere i due metossili nel gruppo fenilico, il quale nella stricnina per ossidazione fornirebbe il carbossile.

$C_{21}H_{22}O_2N_2 = C_{15}H_{17}O_2N_2.C_6H_5$ (Stricnina)

$C_{23}H_{38}O_4N_2 = C_{15}H_{17}O_2N_2.C_6H_3(OCH_3)_2$ (Brucina)

$\longrightarrow C_{15}H_{17}O_2N_2.COOH$ (¹)

Lo stesso acido sarebbe fornito anche per ossidazione della cacotelina e da un derivato della cacotelina della formula

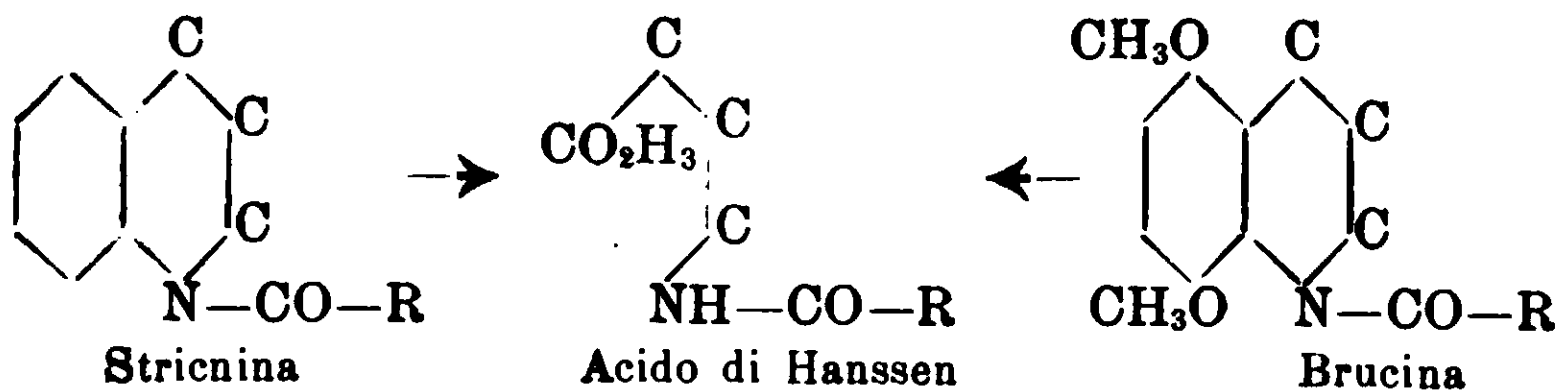
$$C_{19}H_{24}O_7N_2 \text{ (}^2\text{)}.$$

Non essendo riusciti, come abbiamo detto più sopra, nella preparazione dell'acido a sedici atomi di carbonio, abbiamo rivolto la nostra attenzione alla sostanza di natura acida $C_{19}H_{24}O_7N_2$ suaccennata che non è meno interessante, rappresentando già essa un prodotto di demolizione dello scheletro a ventun atomi di carbonio dei due alcaloidi.

L'acido $C_{19}H_{24}O_7N_2$ è stato ottenuto da Hanssen per ossidazione della cacotelina con acqua di bromo ed isolato con un processo alquanto complicato: abbiamo creduto perciò opportuno confermarne l'esistenza e la formula e cercare di renderne più sem-

(¹) W. H. Perkin J. e R. Robinson ammettono che l'anello benzenico faccia parte di un anello chinolinico e l'ossidazione avvenga secondo lo schema:

C, C, C, N—CO—R (Stricnina) → C, CO_2H_3, C, C, NH—CO—R (Acido di Hanssen) ← CH_3O, C, C, C, CH_3O, N—CO—R (Brucina)

Stricnina — Acido di Hanssen — Brucina

Anche questo modo di vedere merita una conferma dallo studio della natura dell'acido $C_{15}H_{17}O_2N_2 . COOH$.

(²) Berichte, *20*, 460.

plice la preparazione. Secondo noi l'acido in questione contiene una molecola di acqua di meno, e la sua formula è $C_{19}H_{22}O_6N_2$ come si può dedurre dal suo bromidrato $C_{19}H_{22}O_6N_2HBr . 2H_2O$ e dal suo cloroplatinato $(C_{19}H_{22}O_6N_2HCl)_2PtCl_4$.

Recentemente Herman Leuchs è arrivato, partendo dalla stricnina ad una sostanza a diciannove atomi di carbonio, secondo lo schema seguente: la stricnina I per ossidazione con permanganato in soluzione acetonica fornisce l'acido stricninonico II, per riduzione del quale si ottiene l'acido stricninolico III, ed infine questo si scinde in soluzione alcalina in acido glicolico ed in stricninolone IV (¹).

$$C_{21}H_{22}O_2N_2 \longrightarrow C_{17}H_{18}\left\{\begin{array}{l} \langle N-CO \\ \equiv N \\ =(COOH)_2 \\ =CO \end{array}\right. \longrightarrow C_{17}H_{18}\left\{\begin{array}{l} \langle N-CO \\ \equiv N \\ =(COOH)_2 \\ =C\langle^{H}_{OH} \end{array}\right. \longrightarrow$$

I II III

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array} \quad C_{19}H_{18}O_3N_2$$

IV

Non è improbabile che tra l'acido $C_{19}H_{22}O_6N_2$ da noi analizzato e lo stricninolone $C_{19}H_{18}O_3N_2$ esista una stretta relazione nella costituzione: ambedue rappresentano sinora gli unici prodotti di demolizione la cui esistenza sia certa, se si eccettua il dinitrostricholo $(NO_2)_2C_9H_3N(OH)_2$ di Tafel (²) che però, essendo il risultato di una scomposizione troppo avanzata è per lo studio della costituzione dei due alcaloidi assai meno importante dei due primi.

Per le relazioni che possono intercedere fra la costituzione della stricnina e la sua azione fisiologica ci sembra interessante fare notare che l'acido $C_{19}H_{22}O_6N_2$ è privo di ogni azione tossica.

In un bicchiere immerso in un bagno salato bollente si so-

(¹) Berichte, *42*, 2494; *43*, 2417.
(²) Ann. d. Chem. *301*, 342.

spende in poca acqua acidificata con acido bromidrico la cacotelica ([1]) finamente polverizzata. Si aggiunge quindi acqua di bromo a piccole porzioni per volta: non si aggiunge una seconda porzione finchè lo sviluppo gassoso prodotto dalla aggiunta della prima porzione non sia cessato. La cacotelina passa lentamente in soluzione ed il liquido assume una colorazione giallo pallida. Si sospende l'aggiunta della acqua di bromo quando tutta la cacotelina è sciolta, non si ha più sviluppo gassoso, e per aggiunta di cloruro stannoso ad una piccola porzione del liquido della reazione non appare più la colorazione violetta.

Il liquido si concentra quindi a b. m. sino a metà volume (non oltre): per raffreddamento si separano dei cristalli giallognoli ben conformati che furono ricristallizzati ripetutamente dall'acqua, e seccati nel vuoto su acido solforico sino a peso costante.

Gr. 0,1162 di sost. diedero gr. 0,1977 di CO_2 e gr. 0,0576 di H_2O.
Gr. 0,1272 di sost. diedero gr. 0,2190 di CO_2 e gr. 0,0668 di H_2O.
Gr. 0,1816 di sost. diedero gr. 0,3070 di CO_2 e gr. 0,0960 di H_2O.
Gr. 0,1126 di sost. fornirono 6,2 ccm. di N misurati a 20° e 756 mm.
Gr. 0,1882 di sost. fornirono 10,0 ccm. di N misurati a 21° e 756 mm.
Gr. 0,1304 di sost. fornirono 7,0 ccm. di N. misurati a 20° e 757 mm.
Gr. 0,1256 di sost. diedero gr. 0,0475 di AgBr.
Gr. 0,1406 di sost. diedero gr. 0,0543 di AgBr.
Gr. 0,1516 di sost. diedero gr. 0,0588 di AgBr.
Gr. 0,1336 di sost. diedero gr. 0,0516 di AgBr.
Gr. 0,3528 di sost. perdettero il peso, scaldati a 110° in corrente di idrogeno gr. 0,0266.
Gr. 0,3507 di sost. perdettero il peso, scaldati a 110° in corrente di idrogeno gr. 0,0262.

Calcolato per $C_{19}H_{22}O_6N_2HBr \cdot 2H_2O$		Trovato			
C	46.43	46.20	46.95	46.10	
H	5.50	5.52	5.83	5.87	
N	5.70	6.26	6.01	6.11	
Br	16.29	16.09	16.38	16.39	16.50
H_2O	7.33	7.54	7.47	—	

([1]) La cacotelina si ottiene dalla brucina per azione dell'acido nitrico, e non è altro che il nitrato di una base nitrata $C_{21}H_{21}O_5N_2 \cdot NO_2$ che deriva dalla brucina per saponificazione dei due metossili per l'introduzione di un gruppo nitrico; contiene inoltre un atomo di ossigeno di più. Vedi Herman Leuchs e Friedrich Leuchs, Berichte, *43*, 1042.

Questo bromidrato è insolubile in tutti i solventi organici; è un poco solubile a caldo nell'acido acetico. Si scioglie negli alcali e nei carbonati alcalini. Riscaldato nel tubicino annerisce senza fondere.

Per mettere in libertà l'acido abbiamo così proceduto. Dalla soluzione del bromidrato nella quantità sufficiente di acqua fredda si elimina l'acido bromidrico mediante l'ossido di argento umido. Dal liquido filtrato si elimina quindi l'argento con idrogeno solforato. Si filtra dal solfuro di argento e si concentra a b. m. fino a che non cominci a separarsi l'acido libero. Per raffreddamento si ottiene l'acido sotto forma di squamette madreperlacee, che furono cristallizzate ripetutamente dall'acqua bollente.

Gr. 0,1198 di sost. diedero gr. 0,2442 di CO_2 e gr. 0,0730 di H_2O.
Gr. 0,1498 di sost. diedero gr. 0,3086 di CO_2 e gr. 0,0864 di H_2O.
Gr. 0,1028 di sost. fornirono 6,5 ccm. di N. misurati a 25° e 755 mm.

Calcolato per $C_{19}H_{22}O_6N_2 . 2H_2O$		Trovato	
C	55.60	55.69	56.18
H	6.34	6.77	6.40
N	6.84	6.96	—

L'acqua non si elimina a 110°.

Questo acido è insolubile in tutti i solventi organici, eccettuato l'acido acetico glaciale dove è alquanto solubile a caldo. Si scioglie negli acidi e negli alcali. Riscaldato nel tubicino annerisce senza fondere. Per aggiunta successiva di acido cloridrico concentrato alla soluzione in acqua calda dell'acido e di cloruro di platino si separa il cloroplatinato sotto forma di prismetti giallognoli pochissimo solubili in tutti i solventi, e che si attiene dall'acqua sotto forma di magnifici aghi gialli.

Gr. 0.1163 di sost. diedero gr. 0,0195 di Pt.
Gr. 0,1068 di sost. diedero gr. 0,0179 di Pt.

Calcolato per $(C_{19}H_{22}O_6N_2HCl)_2PtCl_4$		Trovato	
Pt	16.76	16.76	16.76

Lo studio di questo acido e dei suoi prodotti di trasformazione forma attualmente oggetto delle nostre ricerche e però ci riserviamo di tornare sopra l'argomento in una prossima Nota.

Bologna — Istituto Chimico dell'Università.

Nuovo metodo per la preparazione del protossido d'azoto e applicazione all'analisi dei nitrati.

Nota di A. QUARTAROLI.

(*Giunta il 10 gennaio 1911*).

La reazione più nota per la preparazione del protossido d'azoto, si fonda sulla decomposizione del nitrato ammonico, decomposizione non scevra di pericoli anche se non si oltrepassa la temperatura prescritta. Gli altri metodi basati sulla riduzione dell'acido nitrico con cloruro stannoso o con zinco e acido solforico, ovvero sulla riduzione del biossido di azoto con idrogeno solforato o infine dell'anidride nitrosa con amalgama di sodio ecc. o anche su azioni microbiche (fermentazione lattica in presenza di nitrati) si debbono considerare più come modi di formazione che come metodi pratici di preparazione.

Essi conducono alla formazione di protossido d'azoto mescolato ad altri gas. specie ossido d'azoto che dev'essere separato poi con soluzione di solfato ferroso.

In alcune ricerche sulla determinazione dell'azoto organico col metodo Kjeldahl, quando siano presenti nitrati in forte quantità, trovai conveniente di sostituire al cloruro ferroso, il quale veniva impiegato per la distruzione di detti nitrati, l'acido formico, il quale decompone facilmente l'acido nitrico (e i nitrati in presenza di acido solforico) con formazione di vapori nitrosi [1].

Ebbi così occasione d osservare che il nitrato sodico e potassico reagivano con l'acido formico puro cristallizzabile (non col diluito) anche senza bisogno dell'aggiunta di acido solforico, con formazione di gas incolori e che tali restano anche mescolandosi all'aria.

Ripreso ora lo studio di questa reazione, noterò anzitutto che a freddo (10-15°) l'acido formico non reagisce subito coi nitrati, anche se questi sono polverizzati. Per avviare la reazione bisogna riscaldare leggermente facendo passare la fiamma sotto il tubo d saggio senza soffermarvisi: appena si vede apparire qualche bollicina di gas si toglie subito la fiamma (altrimenti la reazione av-

(1) Staz. Sper. Agrarie 1903.

verrebbe troppo violentemente) e allora si nota che lo sviluppo gasoso va facendosi sempre più rapido e continua vivacemente per qualche minuto.

I gas formatisi sono incolori e restano perfettamante incolori anche quando vengono in contatto coll'ar a, onde è da escludersi la presenza di ossido d'azoto e biossido d'azoto

Durante la reazione, specialmente partendo da gr. 0,3 a 0,5 di nitrato s'osserva che il liquido si colora leggermente in azzurro.

Raccogliendo i gas che si producono nel'a suddetta reazione si osserva che una parte di questi viene assorbita dalla potassa; l'altra è formata da un gas. discretamente solubile in acqua, capace di mantenere attivamente la combustione, non assorbito da pirogallato potassico. Onde si tratta evidentemente di protossido d'azoto. Se ne può raccogliere una certa quantità mettendo in un palloncino da 20 a 25 c.c. di acido formico e gr. 0,5 di nitrato poassico: si riscalda nel modo detto e si raccoglie il gas, dopo aver lasciato uscire l'aria del palloncino, mediante un bagno a soluzione di potassa (20 %) riscaldata a 40°. Quando la reazione accenna a diminuire si aggiunge ancora nitrato, sempre in quantità non superiore a gr. 0,5 e così si continua fin che la reazione non cessa. È evidente la semplicità di questo metodo, il quale ho già impiegato per sostituire, in esperienze di lezione, il vecchio e pericoloso metodo col nitrato ammonico.

Ma ciò che più interessa è il fatto che la trasformazione del nitrato in protossido d'azoto è completa tanto che ho potuto, fondandomi su essa, trovare un metodo assai rapido per l'analisi dei nitrati, metodo la cui esecuzione richiede non più di cinque minuti, nel mentre i due procedimenti più usati, quello di Sehulze e Tiemann e quello di Devarda richiedono oltre un'ora di tempo e apparecchi speciali.

Anzitutto vediamo quale sia la reazione che avviene fra nitrati ed acido formico e che conduce alla formazione di protossido di azoto. Il modo più semplice d'interpretare il fenomeno è quello di ammettere che avvenga la reazione.

$$2KNO_3 + 6H.COOH = N_2O + 4CO_2 + 5H_2O + 2H.COOK$$

Se così avviene si deve avere, per un volume di protossido d'azoto, quattro volumi di anidride carbonica e tali volumi dovreb-

bero stare in relazione col peso di nitrato impiegato secondo cifre calcolabili mediante detta reazione.

Così difatti ho constatato, come emerge dai dati sperimentali riportati più oltre

La reazione probabilmente avviene in due fasi: nella prima si forma anidride nitrosa, nella seconda questa viene ridotta ulteriormente a protossido d'azoto. Nè questo è in contraddizione col fatto che i nitriti con acido formico danno immediatamente vapori rossi: poichè nel caso studiato i nitriti si formano poco per volta e vengono ridotti man mano che si formano senza che si possano accumulare. Se si parte infatti da quantità più forti di nitrato potassico si vede che il liquido si colora più fortemente in azzurro e si ha formazione sensibile di vapori rossi.

Così se si riscalda il nitrato addizionato di acido formico regolarmente a 25° a bagno maria si ha colorazione azzurro molto intensa e formazione di vapori rossi, onde ciò deve evitarsi e il riscaldamento dev'essere eseguito bruscamente nel modo sopra detto, cioè facendo passare una fiamma sotto al fondo del recipiente.

Per eseguire queste esperienze può adottarsi una disposizione sperimentale assai semplice. In un tubo di saggio della capacità di 15 c.c. s'adatta un tappo portante un breve tubo a sviluppo. Questo si fa pescare in un bagno a mercurio sul quale si capovolge una campanella graduata. piena pure di mercurio, della capacità di 200 a 250 c.c.

È bene che il tubo a sviluppo entri per tre o quattro centimetri entro la campanella per evitare che durante la reazione, la quale come s'è detto è molto rapida, avvengano delle perdite di gas. Si versa qualche centimetro cubo di acido formico nel tubo di saggio, poi s'introduce la quantità pesata di nitrato e si riscalda *subito,* nel modo detto, fino ad avviare la reazione.

Quando lo sviluppo è cessato si fa bollire per qualche istante l'acido formico in modo da spostare, coi vapori di questo, i gas rimasti nel tubo di saggio. Così si determina la quantità complessiva di anidride carbonica e protossido d'azoto (tenendo conto, come vedremo, dell'aria contenuta nel tubo di saggio); poi introducendo 2 c.c. di una soluzione concentrata di potassa si determina la quantità di protossido d'azoto.

Ho eseguito diverse esperienze con quantità di nitrato potassico e sodico purissimi, variabili da gr. 0,1 a gr. 0,3; anche per quantità così piccole lo sviluppo di gas è assai considerevole, come emerge dai dati trovati e calcolati. La quantità di acido formico impiegato è sempre stato di cinque centimetri cubici. Anzitutto si fa un'esperienza preliminare introducendo nel tubo di saggio 5 c.c. di acqua, spostando l'aria coll'ebollizione e raccogliendo questa nella campanella graduata. Nelle esperienze successive poi si tiene conto della temperatura e pressione al momento di eseguire l'esperienza per poter calcolare le variazioni della quantità d'aria nel tubo in base al dato precedente. Questa naturalmente viene sottratta dal volume complessivo dell'anidride carbonica e protossido o dal solo protossido.

Nelle tavole seguenti espongo i risultati ottenuti partendo da gr. 0,1; 0,15; 0,20; 0,25 e 0,30 di nitrato potassico e di nitrato sodico. Nella prima colonna è indicato il volume calcolato dell'anidride carbonica e protossido d'azoto in base all'equazione precedente (ridotto, ben inteso a 0° e 760 mm.); nella seconda il volume del solo protossido; nella terza e quarta i corrispondenti volumi trovati mediante l'esperienza (detratta come s'è detto l'aria del tubo).

Alla temperatura di 10° all'incirca alla quale vennero eseguite le esperienze si può calcolare senza errore sensibile che il protossido d'azoto sciolto nei 2 o 3 c.c. di soluzione di potassa corrisponda a un volume uguale a quello della soluzione stessa, onde la lettura del volume può farsi a partire dal livello superiore del mercurio invece che dal livello della soluzione.

Esperienze con nitrato potassico

Quantità di KNO_3	Volume calcolato		Volume trovato	
	di $4CO_2+N_2O$	di N_2O	di $4CO_2+N_2O$	di N_2O
gr. 0,10	55,2	11,0	54.1	10,7
» 0,15	82,8	16,5	81,3	16,0
» 0,20	110.4	22.0	108,0	21,7
» 0,25	138,0	27,6	135.4	27,0
» 0,30	165,6	33,1	162,2	32,5

Esperienze analoghe furono eseguite con nitrato sodio chimicamente puro, come ho verificato determinandone l'azoto col metodo di Schulze e Tiemann e Devarda.

Esperienze con nitrato sodico

Quantità di $NaNO_3$	Volume calcolato		Volume trovato	
	di $4CO_2+N_2O$	di N_2O	di $4CO_2+N_2O$	di N_2O
gr. 0,10	65,9	13,1	65,0	13,1
» 0,15	98,8	19,7	97,7	19,2
» 0,20	131,8	26,3	130,1	26,0
» 0,25	164,7	32,9	162,9	32,1
» 0,30	197,7	39,5	195,0	38,7

Come si vede, tanto nell'esperienze con nitrato potassico che in quelle con nitrato sodico si ha una piccola differenza in meno, tanto pel volume di $4CO_2+N_2O$ che pel volume di N_2O solo. Rispetto al volume totale tale differenza è, se non trascurabile, assai piccola e porta al massimo un errore del 0,3 % nel calcolo della percentuale di azoto nei nitrati stessi. Se si considera poi la costanza dei risultati nelle medesime condizioni si può rendere l'errore possibile anche inferiore a 0,1 % prendendo come base dei dei calcoli, qualora si analizzi un nitrato commerciale, il volume che si sviluppa da un'uguale quantità di nitrato chimicamente puro. Ciò del resto è consigliabile anche se si adotta il metodo di Schulze e Tiemann. Con tale avvertenza si raggiunge una precisione anche superiore a quella degli altri metodi; è anche da notarsi che il volume gasoso di $4CO_2+N_2O$ è 2,5 superiore a quello di 2NO.

Saggi eseguiti con nitrato ammonico, nitrato di calcio, nitrato di piombo, mostrano che questi si comportano con l'acido formico allo stesso modo dei nitrati alcalini.

Espongo infine i risultati ottenuti analizzando dieci campioni di nitrati commerciali (nitrato sodico per uso agrario). S'è operato partendo da gr. 0,2 di sostanza e confrontando appunto il volume

di $4CO_2 + N_2O$ e N_2O sviluppato, con quello emesso di gr. 0,2 di nitrato sodico chimicamente puro.

Naturalmente i campioni vanno preparati con grande accuratezza, data la piccola quantità dalla quale si parte.

Nella tavola seguente vengono riportati nella prima colonna i risultati ottenuti analizzando detti nitrati col metodo di Schulze e Tiemann; nella seconda i dati dedotti misurando il volume complessivo di anidride carbonica e protossido d'azoto; finalmente nell'ultima abbiamo i dati ottenuti dal volume del solo protossido.

	Percentuale di azoto dedotta da		
	NO	$4CO_2+N_2O$	N_2O
Campione N. 1.	14,80	14,85	14,70
» » 2.	15,25	15,30	15,28
» » 3.	15,30	15,22	15,20
» » 4.	15,10	15,10	15,08
» » 5.	15,42	15,31	15,50
» » 6.	15,11	15,00	15,10
» » 7.	14,60	14,71	14,90
» » 8.	15,18	15,10	15,10
» » 9.	15,25	15,25	15,26
» » 10.	15,12	15,10	15,10

Si vede che la determinazione del volume complessivo dell'anidride carbonica e del protossido d'azoto è sufficiente per ottenere dati soddisfacenti, onde limitandoci a questa, il tempo necessario per l'analisi non supera i cinque minuti; naturalmente bisogna aspettare poi che i gas assumano la temperatura dell'ambiente.

Il controllo mediante la determinazione del protossido di azoto è necessario tutte le volte che si crede che insieme ai nitrati siano altre sostanze capaci di ossidare (nelle condizioni dell'esperienze) acido formico con emissione di anidride carbonica. I dati della pre-

cedente tavola mostrano già che la piccola quantità di perclorati che accompagna il nitrato del Chili (1 % in media) non cagiona nessun erro·e; ma anche in nitrati addizionati del 5 % di perclorato sodico si ottengono dati perfettamente concordati.

Ben diversa è l'azione dei clorati i quali esercitano (anche in piccola quantità) su questa reazione un'azione catalitica ad accelerazione negativa, della quale sto presentemente occupandomi.

Viterbo — Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico, gennaio 1911

Sull'ossidazione dello ftalacene.

Nota di D. MAROTTA.

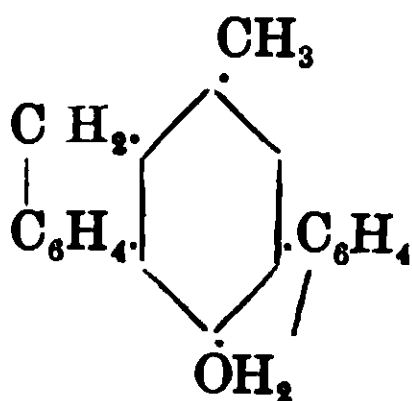
(Giunta il 13 febbraio 1911).

Data per lo ftalacene la formula di struttura di un 3. 4. 5. 6-diortobenzilentoluene [1].

CH_3

CH_2

C_6H_4 C_6H_4

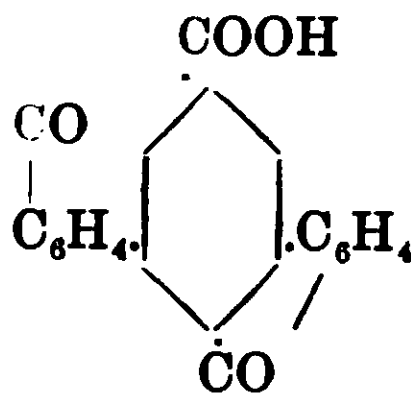
CH_2

doveva esser possibile di ottenere, oltre ai prodotti di ossidazione già descritti, altri in cui fosse ossidato anche il gruppo metilico.

Ed infatti per azione dell'acido nitrico sullo ftalacene, si ottiene un acido 3. 4. 5. 6-diortobenzoilenbenzoico

COOH

CO

C_6H_4 C_6H_4

CO

e da questo, per riduzione, un acido, 3. 4. 5. 6-diortobenzilenbenzoico.

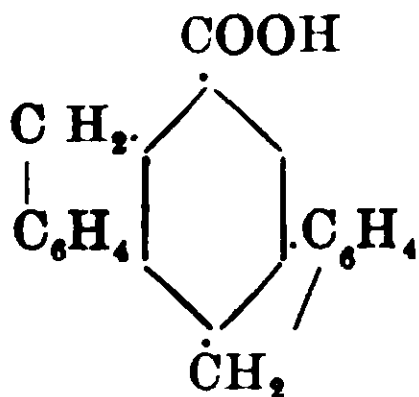
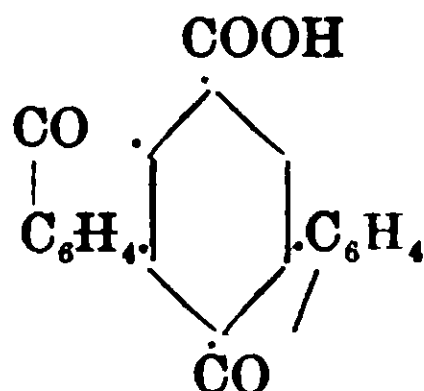
[1] Errera, Gazz. Chim. It. 37 (II) 626 (1907).

COOH

CH_2 . C_6H_4 | | . C_6H_4 / CH_2

Acido 3. 4. 5. 6-diortobenzoilenbenzoico

COOH

CO . C_6H_4 . | | . C_6H_4 / CO

L'etere ftalaconcarbonico e lo ftalacene, materiale di partenza, furono preparati secondo le indicazioni di Gabriel [1].

Per l'ossidazione, onde evitare la nitrazione, conviene adoperare un acido nitrico molto diluito; gr. 1 di ftalacene e 20 c.c. di acido nitrico (d = 1,035) si riscaldano in tubo chiuso per 5 ore alla temperatura di 200°.

In tal modo l'ossidazione è parziale e per renderla completa è necessario aprire il tubo, decantare il liquido, aggiungere 10 c.c. di acido nitrico e scaldare ancora per altre cinque ore a 200°.

Il prodotto così ottenuto ha colore rosso aranciato, filtrato e lavato, si fa bollire con una soluzione diluita di idrato potassico nella quale si scioglie in massima parte, si filtra, e dal filtrato, per aggiunta di un acido minerale, precipita l'acido sotto forma di polvere rosso aranciato. Si scioglie poco in benzolo, meno in alcool, è abbastanza solubile in nitrobenzolo dal quale si separa in cristalli ben sviluppati di color rosso bruno; nello xilolo bollente si scioglie in proporzione del 2 °/₀₀ circa, e si separa a freddo, dopo aver concentrato la soluzione a circa $1/4$ del volume primitivo, sotto forma di cristallini riuniti in gruppetti.

L'acido, cristallizzato due volte dal nitrobenzolo e varie volte dallo xilolo, che si mostrò il solvente più adatto, fonde a 299-300° e diede all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2168 di sostanza diedero: anidride carbonica gr. 0.6114; acqua gr. 0,0640.

(1) Gabriel. Ber. d. d. Chem. Ges. *17*, 1389 (1884).

II. gr. 0,2252 di sostanza diedero: anidride carbonica gr. 0,6343; acqua gr. 0,0732
e in cento parti

	Trovato		Calcolato per $C_{21}H_{10}O_4$
	I.	II.	
C	76,91	77,00	77,30
H	3,26	3,61	3,06

Sale potassico — Si ottiene facendo bollire l'acido con soluzione diluita di idrato potassico. Non si separa per raffreddamento, ma per aggiunta di eccesso di alcali sotto forma di una polvere gialla. È molto solubile in acqua, meno in alcool.

Subisce facilmente la scissione idrolitica, e peroiò non lo si ottiene adoperando la quantità calcolata di idrato potassico, nè si può cristallizzarlo dall'alcool perchè si finisce con l'ottenere un miscuglio del sale e dell'acido.

Per l'analisi il sale fu purificato per aggiunta di un eccesso di quest'ultimo; lavato quindi con poca acqua e poi oon alcool diluito.

Date le difficoltà che offre la preparazione dell'aoido, allo scopo di risparmiare quanto più si poteva, la determinazione del sale potassico fu fatta sciogliendo il sale in acqua e aggiungendo alla ebollizione aoido solforico. In tal modo si riottenne l'acido, mentre dal filtrato e dalle acque di lavaggio. svaporate in crogiolo di platino, si ottenne il solfato potassico formatosi.

Il sale diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,6931 di sale a 110° perdette in peso gr. 0,0947 e in cento parti

Calcol. per $C_{21}H_9KO_4 3H_2O$: H_2O % 13,84; trov.: H_2O % 13.51.

I. gr. 0,5984 di sale anidro diedero gr. 0,1489 di K_2SO_4 corrispondenti a gr. 0,0680 di potassio;

II. gr. 0,2165 di sale anidro diedero gr. 0,0528 di K_2SO_4 corrispondenti a gr. 0,0273 di potassio.

	Trovato		Calcolato per $C_{21}H_9KO_4$
	I	II	
K %	11,53	10,94	10,75

Etere etilico $C_{20}H_9O_2 . COOC_2H_5$

Data la sua struttura l'acido dovrebbe essere eterificabile col metodo di Fischer. Ed infatti l'eterificazione avviene ma, in causa della pochissima solubilità dell'acido, con grande lentezza.

Fu preparato quindi il sale di argento precipitando con nitrato di argento la soluzione del sale potassico, ed eseguita l'eterificazione tenendo il sale a ricadere con ioduro d'etile. L'etere è poco solubile in benzolo e in alcool dal quale cristallizza in aghi gialli, setacei che fondono a 230°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,1530 di sostanza diedero: anidride carbonica gr. 0,4797; acqua gr. 0,0606.

II. gr. 0,1471 di sostanza diedero anidride carbonica gr. 0,4168; acqua gr. 0,0592.

e in cento parti

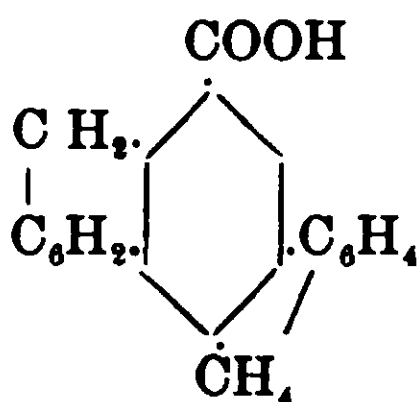
	Trovato		Calcolato per $C_{23}H_{14}O_4$
C	78,37	77,28	77,96
H	4.40	4,47	3,95

Acido 3.4.5.6 diortobenzilenbenzoico.

COOH

CH_2 —

C_6H_2 — — C_6H_4

CH_4

Lo si ottiene riducendo con acido iodidrico e fosforo l'acido 3.4.5.6 diortobenzoilenbenzoico.

Si riscaldano in tubo chiuso per 5 ore a 200°: gr. 1 di acido, gr. 1 di fosforo rosso e gr. 10 di acido iodidrico d = 1,7.

Il prodotto ottenuto si scioglie in massima parte all'ebollizione in un soluzione diluita di idrato potassico, e da questa soluzione, per aggiunta di acido cloridrico, precipita l'acido sotto forma di polvere gialliccia. L'acido è insolubile in alcool, si scioglie poco in benzolo. Il miglior solvente è lo xilolo bollente dal quale, concentrando la soluzione, cristallizza per raffreddamento, in minuti aghetti leggermente colorati in giallo che fondono sopra i 300°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

Gr. 0,1723 di sostanza diedero: anidride carbonica gr. 0,5318; acqua gr. 0,0813

e in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{21}H_{14}O_2$
C	84,17	84,56
H	5,24	4,70

I sali alcalini non si poterono ottenere sciogliendo l'acido nella quantità calcolata di alcali, giacchè si idrolizzano facilmente. Inpiegando un leggero eccesso di alcali si ottengono soluzioni limpide, dalle quali per aggiunta di un forte eccesso di alcali si separa il sale giallo, polveroso. Le soluzioni però restando troppo alcaline filtrano difficilmente, inoltre non si può lavare il sale essendo questo facilmente solubile tanto nell'acqua che nell'alcool.

Etere etilico $C_{20}H_{13}COOC_2H_5$

Anche questo fu preparato del sale di argento e ioduro di etile Si scioglie in benzolo e in alcool, dal quale dopo concentrazione e raffreddamento si ottiene in cristalli bruni ohe fondono a 136-37°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,2304 di sostanza diedero: anidride carbonica gr. 0,7018; acqua gr. 11,64.

II. gr. 0.1125 di sostanza diedero: anidride carbonica gr. 0,3482; acqua gr. 0,0565.

e in cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{23}H_{18}O_2$
C	84,01	84,42	84,66
H	5,61	5,68	5,36

Palermo, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Di un caso di autocatalisi e catalisi negativa simultanee

Nota di A. QUARTAROLI.

(Giunta il 16 febbraio 1911)

In una mia nota (¹) dimostrai che l'acido formico puro cristallizzabile reagisce coi nitrati secondo l'equazione

(I) $2KNO_3 + 6H.COOH = N_2O + 4CO_2 + 5H_2O + 2H.COOK$

Questa reazione avviene in due fasi: nella prima si forma anidride nitrosa e questa viene poi ridotta a protossido d'azoto.

La reazione fra anidride nitrosa e acido formico avviene prontamente solo verso a 40°: se dopo aver aggiunto l'acido formico al nitrato si mette il recipiente in un bagno a 20°, s'osserva che dopo qualche minuto il liquido si colora intensamente in azzurro denotando un accumolo di anidride nitrosa (mentre a 40° appare solo una leggera colorazione nel punto culminante dell'azione): questa non reagendo o reagendo debolmente a 20° con l'acido formico si decompone ben presto, nel modo noto, in ossido e biossido d'azoto. Lo stesso fenomeno si riscontra aggiungendo acido formico cristallizzabile a un nitrito; si ha subito intensa colorazione azzurra e poi formazione di ipoazotide.

D'onde la necessità di un riscaldamento immediato se si vuole che la reazione proceda nel modo detto.

Osservando l'andamento di detta reazione si rileva ch'essa incomincia dapprima con grande lentezza. Dalla massa ancora indisciolta di nitrato si sprigiona qualche bolla gasosa: poi il processo si accelera fino a divenire per qualche istante tumultuoso (anche interrompendo il riscaldamento appena la reazione è iniziata); infine la reazione rallenta. Si tratta evidentemente di un fenomeno di autocatalisi nel quale l'accelerazione è assai più manifesta e rapidamente crescente che in altri casi noti (²). Il catalizzatore positivo in tali reazioni si genera come è noto durante la reazione stessa e cresce perciò in ogni istante l'accelerazione. Ora l'insieme delle cognizioni che noi abbiamo a questo proposito m'ha indotto a cre-

(¹) Gazzetta Chimica Italiana (1911) I.
(²) Vedi G. Voker — Die Katalyse pag. 210 (F. Enke. Stüttgart 1910).

dere che l'agente catalitico che si genera in questa reazione e l'accelera sia precisamente l'anidride nitrosa. Questa, come s'è detto, si forma nella prima fase della reazione e scompare nella seconda; ma non reagendo immediatamente con l'acido formico, può, da una quantità iniziale trascurabile giungere a una quantità sufficiente a colorare lievemente in azzurro la soluzione.

È noto da tempo che l'acido nitroso funziona in molte reazioni come potente catalizzatore positivo. Già il Millon [1] aveva notato che l'acido nitrico in presenza di acido nitroso è più ossidante che allo stato puro e attacca più facilmente certi metalli e più recentemente il Veley [2] ha confermato tali risultati notando che se si elimina l'acido nitroso con urea cessano certe azioni determinate dall'acido nitrico. Ihle [3] ha studiato l'aumento dell'azione ossidante dell'acido nitrico per opera dell'acido nitroso a proposito degli elementi Grove ed ha dimostrato che eliminando l'acido nitroso con urea non si evita la polarizzazione non venendo più ossidato l'idrogeno al catodo. Detto A. ha eseguito anche esperienze eliminando l'acido nitroso oltre che con urea anche con sostanze ossidanti [4], esperienze che conducono al paradosso che *sostanze ossidanti* (quali l'acido clorico, l'acqua ossigenata, ecc.) *diminuiscono l'azione ossidante dell'acido nitrico*. È noto pure che l'acido nitroso funziona come catalizzatore nella nitrazione delle sostanze organiche. Particolare interesse per l'analogia col nostro caso presentano le ricerche del Martinsen [5] il quale ha trovato che la nitrazione del fonolo in soluzione acquosa è un processo di autocatalisi; e come *catalizzatore fortemente positivo funziona appunto l'acido nitroso il quale viene generato durante la reazione*. Eliminando l'acido nitroso con un mezzo qualunque la reazione si arresta.

Ora nel nostro caso l'anione nitrico attacca debolmente, forse con velocità infinitesima l'acido formico, ma in tale reazione si forma anidride nitrosa la quale accelera il processo; questa non può accumularsi in forte quantità perchè reagisce alla sua volta

(1) Journal f. prakt. Chemie *1*, 29 (1843).
(2) Ber. d. Chem. Ges. *24* (1891) 522; Proc. Royal Roc. London *48* (1888-89) 458.
(3) Zeit. f. Elekrockennie *8*, 174 (1895).
(4) Zeit. f. Phys. Chemie *50*, 585.
(5) Zeit. f. Phys. Chemie *50*, 585.

con acido formico, ma tuttavia aumenta in quantità sufficiente ad accelerare nel modo più evidente la reazione. Supponiamo ora di aggiungere un ossidante capace di trasformare l'acido nitroso in acido nitrico. Posto che l'ossidazione avvenisse istantaneamente tale sostanza ossidante funzionerebbe come catalizzatore negativo anche in quantità infinitamente piccola, poichè eliminando l'anidride nitrosa man mano che si forma impedirebbe l'autocatalisi; la reazione procederebbe con la velocità infinitesima iniziale e quindi infinitesima sarebbe la quantità del catalizzatore consumatasi per distruggere man mano l'anidride nitrosa.

Se invece l'ossidazione dell'acido nitroso non è istantanea, quantità piccolissime dell'ossidante non saranno sufficienti ad arrestare la reazione, ma solo ne rallenteranno il decorso, quantità più forti (crescendo la velocità d'ossidazione proporz. alla massa) finiranno però col rendere la reazione tanto lenta da poterla considerare praticamente come arrestata. Infine se l'ossidazione pure non essendo istantanea è assai rapida basterà una quantità di osdante assai piccola, rispetto alla quantità delle sostanze reagenti. per impedire la reazione, cioè si avrà sempre un'azione catalitica negativa nel vero senso della parola.

Ricerche sperimentali in proposito si potevano presumere difficoltate dal fatto che le sostanze ossidanti capaci di trasformare l'acido nitroso in nitrico avrebbero attaccate per se stesse una sostanza riducente come l'acido formico.

Ma date le condizioni nelle quali la reazione da me studiata si compie e considerando che a una temperatura di 40°, dopo due minuti circa, si ha già uno sviluppo tumultuoso di gas e dopo cinque minuti la reazione è pressochè finita, non m'è stato difficile di sperimentare con sostanze ossidanti che nelle stesse condizioni e nello stesso tempo non attaccano menomamente l'acido formico.

Così ho eseguito esperienze con acido clorico, acqua ossigenata, acido permanganico.

Azione dell'acido clorico.

A 5 cc. di acido formico posti in tubo di saggio e scaldati in un bagno a 40° vennero aggiunti gr. 0.3 di nitrato potassico; contemporaneamente in un altro tubo di saggio contenente 5 cc. di

acido formico alla stessa temperatura si aggiungevano gr. 0,3 di nitrato potassico e gr. 0,001 di clorato potassico.

In entrambi i casi avviene la reazione, ma nell'esperienza con gr. 0,001 di clorato si ha un piccolo ritardo, certo non casuale verificandosi del pari in tutte le numerose prove fatte. E' indubitato perciò che anche con una quantità così piccola (centinaia di volte inferiore alle masse reagenti) si ha già un'azione catalitica negativa.

Con l'aggiunta di 3 milligrammi di clorato l'effetto è sensibilissimo; nell'esperienza con solo nitrato la reazione ha già raggiunto il massimo di velocità e comincia a decrescere, nel mentre in quella col clorato si ha uno sviluppo gassoso lentissimo; il quale comincia ad accelerarsi sensibilmente dopo dieci minuti, quando la prima reazione è già finita.

Con l'aggiunta poi di gr. 0,005 di clorato non si ha il più piccolo sviluppo gassoso neanche mezz'ora dopo; solo dopo aver elevato la temperatura sopra 80° avviene rapidamente la decomposizione, con formazione di N_2O e CO_2 in quantità inferiore alla calcolabile e anche di Cl che attacca il mercurio del bagno. E' da notarsi che il clorato potassico non produce sviluppo gassoso con l'acido formico a 40°: aumentando la temperatura la soluzione si colora in giallo e infine si ha sviluppo di cloro senza che sia accompagnato da sviluppo di anidride carbonica. Onde avviene evidentemente un autossidazione con formazione di cloro ed acido percloro ed essendo questo molto meno ossidante del clorico la reazione fra nitrato ed acido formico finisce coll'avvenire dopo prolungato riscaldamento.

Dunque concludendo anche nel nostro caso *abbiamo un ossidante*, l'acido clorico *il quale impedisce l'azione di un'altra sostanza ossidante, l'acido nitrico. Di queste due sostanze ossidanti la prima* (*l'acido clorico*) *esercita un'azione assai trascurabile su di un mezzo così riducente come l'acido formico, la seconda* (*l'acido nitrico*) *esercita un'azione assai attiva; ebbene piccole quantità della forma meno attiva* (della *meno virulenta potremmo dire*) *paralizzano l'azione della più virulenta.*

Aggiungerò che anche la reazione fra nitrato d'argento e acido formico che termina colla separazione di argento metallico

s'inizia come le reazioni degli altri nitrati e l'aggiunta di poco clorato è sufficiente a impedirla.

Azione dell'acqua ossigenata.

Poche goccie di acqua ossigenata aggiunte a 5 cc. di acido formico cristallizzabile non provocano a 40° decomposizione alcuna. Perciò anche con acqua ossigenata si poterono eseguire esperienze analoghe a quelle eseguite con acido clorico e da queste risultò che l'*acqua ossigenata si comporta come un potente catalizzatore negativo nell'impedire l'attacco dell'acido formico mediante i nitrati.*

A cinque centimetri cubici di acido formico si aggiunsero due goccie di una soluzione di acqua ossigenata al 3,5 % (cioè a un dipresso da gr. 0,004 a gr. 0,005 di H_2O_2); poi dopo aver portato a 40°, gr. 0,3 di nitrato potassico. Nell'esperienza di confronto con solo acido formico e nitrato si aggiunsero due goccie di acqua Questa piccola quantità di acqua rallenta un po' la rapidità dell'azione, tuttavia in pochi minuti la decomposizione è ultimata per quanto la quantità di N_2O e CO_2 sia minore della calcolabile. Invece nell'esperienza con H_2O_2 dopo mezz'ora non si ha ancora nessun sviluppo gassoso e solo inalzando la temperatura oltre a 50° avviene dopo qualche tempo la reazione, evidentemente per la decomposizione di H_2O_2.

Anche con una sola goccia (gr. 0,002 circa) la reazione è notevolmente ritardata.

Azione del permanganato potassico.

Il permanganato potassico attacca anche a freddo l'acido formico con sviluppo di anidride carbonica.

Tuttavia, come segue dalle ricerche di Schilow [1] la reazione, abbastanza rapida da principio rallenta fino a diventare dopo dieci minuti trascurabile.

In un tubo di saggio vennero messi 5 cc. di acido formico. in altri due gr. 0,02 di permanganato potassico e 5 cc. di acido formico; i tre tubi vennero tenuti per dieci minuti in un bagno

(1) Ber. d. Chem. Ges. *36* (1903) 2747.

a 40°. Negli ultimi due lo sviluppo gassoso era al termine di questo tempo trascurabile.

S'introdussero allora gr. 0,3 di nitrato potassico nel 1° e nel 2° tubo. Nel primo si ha la solita reazione rapidissima pressochè ultimata in cinque minuti; nel secondo si ha per oltre dieci minuti un debolissimo sviluppo gassoso il quale poi s'accentua e diviene poi rapido al tempo stesso che la soluzione si decolora; nel 3° tubo persiste la colorazione bruna e non si nota più alcun sviluppo gassoso.

In complesso anche $KMnO_4$ funziona come catalizzatore negativo.

Azione dell'urea.

L'urea funziona nella nostra reazione come catalizzatore un po' più debole dell'acido clorico e dell'acqua ossigenata, ciò che indica ch'essa agisce sull'acido nitroso meno rapidamente dei detti ossidanti e ne occorre perciò una maggior massa per arrestare praticamente la reazione.

Infatti con gr. 0,005 per gr. 0,3 di KNO_3 la reazione è solo debolmente ritardata, con gr. 0.01 si ha un ritardo più sensibile; con gr. 0.02 lo sviluppo gassoso è per oltre dieci minuti pressochè trascurabile e solo in un tempo maggiore si comincia a notare una sensibile accelerazione.

Come conclusione possiamo dunque affermare che la nostra reazione fra nitrati ed acido formico è un processo di autocatalisi nel quale l'anidride nitrosa funziona come catalizzatore positivo; quindi pel fatto che senza la formazione di questa sostanza la reazione proseguirebbe con velocità trascurabile, funzionano come catalizzatori negativi (cioè capaci d'impedire la reazione fra masse sproporzionatamente superiori di nitrati e acido formico) quelle sostanze le quali sono capaci di distruggere rapidamente l'anidride nitrosa impedendone l'aumento e in modo particolare certi ossidanti; onde verificasi in modo anche più rimarchevole che nelle esperienze dell'Ihle il paradosso che ossidanti energici quali l'acido clorico, l'acqua ossigenata ecc. impediscono l'ossidazione dell'acido formico per parte dei nitrati.

Viterbo, Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico, 11 febbraio 1911.

Azione del cloruro d'acetile sull'acetilbiureto.

Nota di A. OSTROGOVICH.

(Giunta il 24 febbraio 1911).

Alla fine della mia seconda nota sulla Metil-diossi-triazina [1] accennai brevemente ad un composto che ottenni per azione del cloruro d'acetile sull'acetilbiureto.

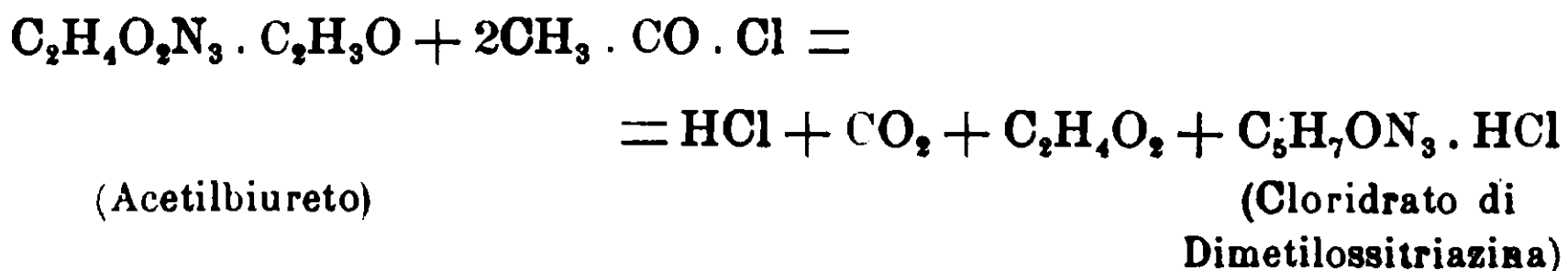
Ero stato condotto a tentare questa reazione dalla speranza che l'acetilbiureto potesse perdere, in queste condizioni, una molecola d'acqua e trasformarsi in metil-diossi-triazina, che due anni prima avevo ottenuto per sintesi, facendo agire l'urea sull'acetiluretane [2]; e ciò tanto più inquantochè in quel frattempo avevo potuto isolare l'acetilbiureto dal prodotto greggio di quest'ultima reazione.

Disgraziatamente le ricerche che feci allora, sulla base, ottenuta dall'acetilbiureto col cloruro d'acetile, mi fecero credere che essa non fosse identica alla metil-diossi-triazina, anche perchè alcune delle sue proprietà non corrispondevano con quelle di questa triazina, scoperta dal Nencki [3] e ottenuta anche da me nel modo più sopra accennato. Anche per l'aspetto essa differiva completamente dalla metil-diossi-triazina, poichè cristallizzava in grossi prismi, molto ben formati e contenenti una molecola d'acqua, mentre la metil-diossi triazina, come la descrisse il Nencki e come l'ottenni anch'io, si presentava in forma di piccoli aghettini, privi d'acqua.

Fui condotto perciò ad ammettere che il prodotto ottenuto per azione del cloruro d'acetile sull'acetilbiureto, fosse il cloridrato di una nuova base, la dimetil-ossi-triazina, la quale si sarebbe potuta formare nel modo rappresentato dalla seguente equazione:

$$C_2H_4O_2N_3 \, . \, C_2H_3O + 2CH_3 \, . \, CO \, . \, Cl =$$

$$= HCl + CO_2 + C_2H_4O_2 + C_5H_7ON_3 \, . \, HCl$$

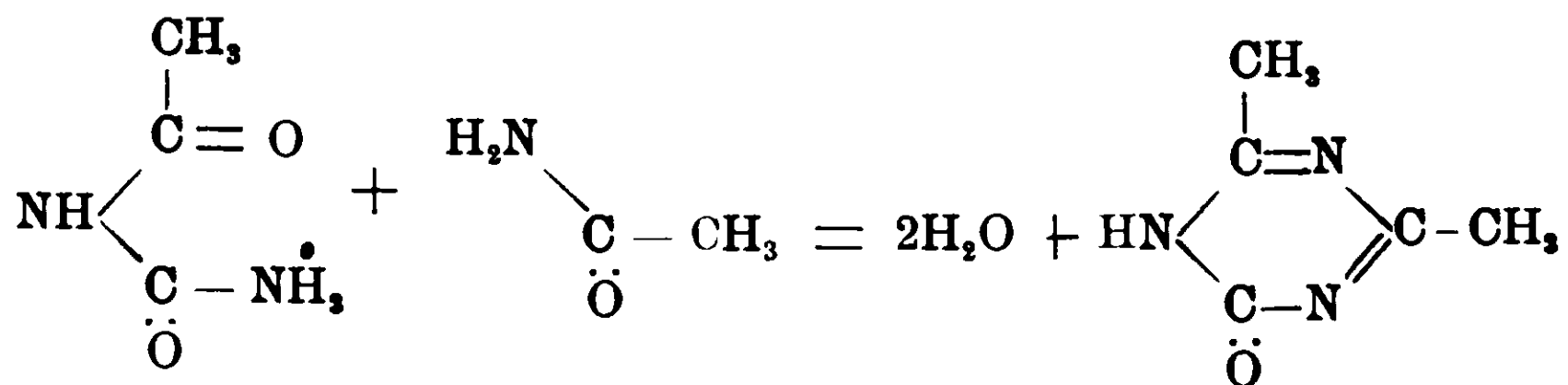
(Acetilbiureto) (Cloridrato di Dimetilossitriazina)

È bensì vero che due determinazioni di carbonio e di idrogeno,

(1) Questa Gazz. XXVII, II, pag. 428 (1897)
(2) Idem- XXV, II, pag. 442 (1895) e L'Orosi XIX, 77 (1896).
(3) M. Nencki — Ber. IX, 234 (1876).

fatte allora su questa base, come risulta dalle mie note di laboratorio, dettero valori più bassi di quelli che si calcolano per la dimetil-ossi-triazina; ma d'altra parte questi valori erano alquanto più alti di quelli calcolati per la metil-diossi-triazina e siccome per quest'ultima sostanza incontrai non poche difficoltà per avere valori giusti [1]. così supposi che anche questa nuova triazina bruciasse difficilmente e perciò desse valori più bassi del calcolato.

Avendo allora a disposizione una scarsa quantità di prodotto non potei ripeterne la combustione in condizioni più favorevoli e mi limitai a studiarne qualche derivato. Fra le altre osservai che questa sostanza dava colla massima facilità un cloroplatinato, cristallizzato in cristalli isometrici, di color arancione, evaporando a bagno-maria la soluzione acquosa del suo eloridrato eoi cloruro di platino. Per il cloroplatinato della metil-diossi-triazina, il Nencki prescriveva di fare evaporare nel vuoto, sopra acido solforico, un miscuglio di soluzione acquosa concentrata del eloridrato e di soluzione alcoolica di cloruro platinico, ottenendo così degli aghetti prismatici, gialli, riuniti concentricamente; ciò che potei conferfermare anch'io colla sostanza ottenuta da acetiluretane ed urea. È però oltremodo curioso che applicando questo metodo ad una piccola quantità del eloridrato della mia nuova sostanza, non ottenni gli aghi gialli riuniti a ciuffi; bensì, anche in questo caso, i soliti prismi, grossi, isolati, di color arancione.

Ciò che mi confermò sempre più nell'idea che questa nuova sostanza fosse la dimetil-ossi-triazina, fu l'aver potuto ottenere una piccola quantità del suo eloridrato, facendo reagire l'acetamide sull'acetilurea, in presenza di ossicloruro di fosforo; reazione che ammisi dovesse essere rappresentata dalla seguente equazione:

$$NH\left\langle\begin{array}{l} C(CH_3)=O \\ C(=O)-NH_2 \end{array}\right. + H_2N-C(=O)-CH_3 = 2H_2O + HN\left\langle\begin{array}{l} C(CH_3)=N \\ C(=O)-N \end{array}\right\rangle C-CH_3$$

per quanto il rendimento fosse piccolissimo e la maggior parte

[1] Vedi questa Gazz. XXV, II. pag. 444 (1895).

del prodotto fosse una sostanza fioccosa, insolubile in acqua, che aveva dei caratteri dell'ammelina.

Lasciato, poco tempo dopo, il laboratorio del prof. Schiff, per venire qui a Bucarest, fui distratto per vari anni da una quantità di altre incombenze, che non mi permisero di continuarne più oltre lo studio.

È stato il mio lavoro sulla guanilurea, pubblicato due anni or sono in questa Gazzetta [1], che mi ha condotto a pensare di essere incorso in errore ammettendo allora, in base a quei pochi dati in apparenza dimostrativi, che quella sostanza fosse la dimetil-ossi-triazina.

Ho trovato infatti che, facendo agire il cloruro d'acetile, a 100°, sul solfato o meglio sull'acetato di guanilurea, si forma il cloridrato dell'acetilguanilurea, nello stesso modo come, dal biureto, avevo potuto ottenere l'acetilbiureto [2]. Peraltro l'acetilguanilurea non è stabile che sotto forma di sali e appena si tenti di metterla in libertà, essa perde una molecola d'acqua, dando origine alla metil-imino-ossi-triazina.

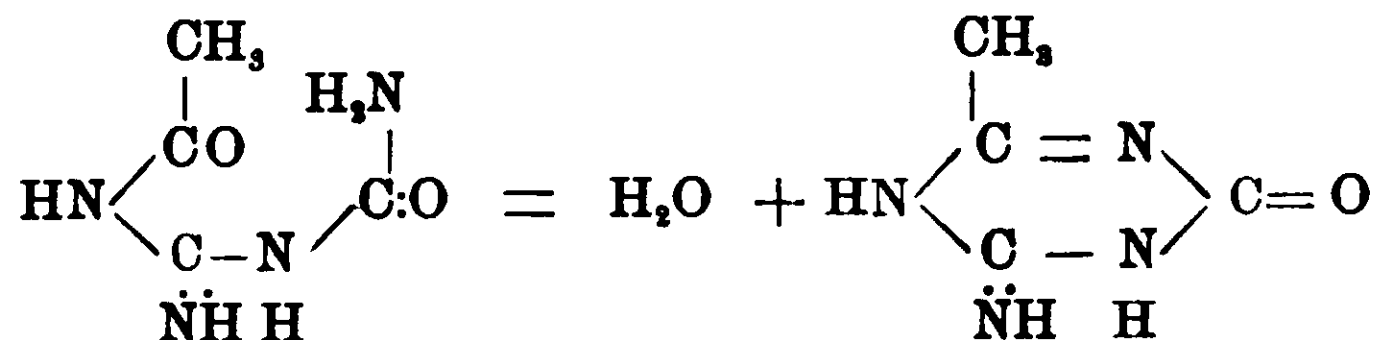
Ebbene, questa facilità con cui si può passare dall'acetilguanilurea alla triazina corrispondente, per eliminazione di una molecola d'acqua, mi ha fatto subito pensare che anche l'acetilbiureto dovesse permettere, in opportune condizioni almeno, la stessa chiusura del nucleo triazinico. Ora, mi è parso che queste condizioni opportune fossero realizzate appunto, adoperando, come desidratante, il cloruro d'acetile che, come è noto, si impiega molto spesso per operare queste chiusure interne. Del resto, si fu giustamente in base a queste considerazioni che fui spinto già allora, a tentare l'azione del cloruro d'acetile sull'acetilbiureto, per cercare di giungere alla metil-diossi-triazina.

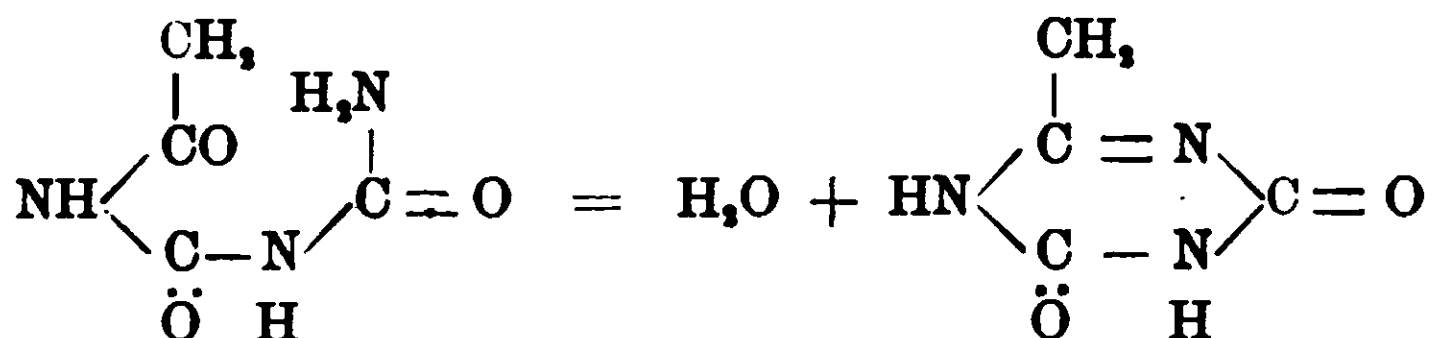
Ripreso perciò lo studio di questa reazione, ho potuto dimostrare, nel modo più sicuro, che la sostanza, che per essa si forma, *è appunto la metil-diossi-triazina cercata.* Per completare il mio convincimento, ho preparato questa sostanza col metodo originale del Nencki e, possedendo ora quantità rilevanti di materiale, ho potuto mettere in chiaro completamente quelle apparenti differenze

[1] Questa Gazz. XXXIX, I, pag. 540 (1909).
[2] Questa Gazz. XXVI, II, pag. 536 (1896).

d'aspetto e di comportamento che mi indussero in errore la prima volta.

Resta così dimostrato che, nello stesso modo con cui l'acetilguanilurea, appena messa in libertà dai suoi sali, si trasforma in metil-imino-ossi-triazina

```
      CH3                        CH3
      |    H2N                   |
     ,CO   |                    ,C = N
HN<         ,C:O  =  H2O + HN<           > C=O
     `C-N'                      `C - N'
      ..                         ..
      NH H                       NH   H
```

l'acetilbiureto dà origine alla metil-diossi-triaziua, per azione desidratatante del cloruro d'acetile

```
      CH3                          CH3
      |    H2N                     |
     ,CO   |                      ,C = N
NH<         ,C = O  =  H2O + HN<           >C = O
     `C-N'                        `C - N'
      ..                           ..
      O  H                         O   H
```

e spero che anche la biguanide si comporterà nello stesso modo, dando origine, in primo luogo, alla acetilbiguanide e quindi alla metil-diamino-triazina.

Questo metodo di sintesi della metil-diossi-triazina è perciò il più pratico per la preparazione di questa sostanza, poichè, come ho dimostrato ora, non c'è neppure bisogno di partire dall'acetilbiureto puro, ma è sufficiente di scaldare dapprima a 100°, per due o tre ore, il biureto con un eccesso di cloruro d'acetile e quindi portare il tubo alla temperatura di 140-145°, mantenendola così per circa quattro ore.

La descrizione dettagliata di questo metodo e di vari nuovi derivati della metil-diossi-triazina saranno oggetto di una prossima memoria.

In quanto poi alla reazione fra acetamide e acetilurea, in presenza di ossicloruro di fosforo, che, come ho detto più sopra, aveva molto contribuito a sviare malauguratamente il mio giudizio, debbo ammettere che essa proceda in modo del tutto differente da quello che supposi allora, almeno per la parte che si riferisce alla formazione della sostanza in questione.

Credo che sia perciò da ammettere, in primo luogo, che l'acetamide non entri per niente in questa reazione; in secondo luogo, che, sotto l'influenza dell'ossicloruro di fosforo, l'acetilurea si desacetili in parte, dando origine ad urea, la quale potrebbe forse, in queste condizioni, reagire coll'acetilurea ancora intatta, dando origine alla metil diossi-triazina, per eliminazioni di una molecola d'acqua e una d'ammoniaca. Ma forse non sarebbe da scartare l'idea che, l'urea, sotto l'influenza dell'ossicloruro di fosforo, si trasformasse in clorocarbonamide, la quale, reagendo coll'acetilurea, ancora presente potrebbe dare origine alla base triazinica, per eliminazione di una molecola d'acqua e una di acido cloridrico.

Espongo, naturalmente, qui questi modi di vedere a titolo di semplici ipotesi, riservandomi di riprendere lo studio di questa reazione, come pure di quelle che formano appunto la base di queste supposizioni.

Se da una parte sono oltremodo dolente che questo mio errore sia rimasto per tanto tempo non riveduto e che per conseguenza esso sia passato nella nostra letteratura, sono dall'altra felice di averlo potuto correggere io stesso e farlo noto colla presente pubblicazione [1].

Bucarest — Istituto chimico dell'Università.

Sulla formazione dell'acido cianidrico nella germinazione dei semi [2].

Nota di C. RAVENNA e M. ZAMORANI

(Giunta il 27 febbraio 1911).

Le ricerche di Jorissen [3] hanno dimostrato che nelle mandorle dolci, le quali non contengono in quiete acido cianidrico,

(1) Era mia intenzione di pubblicare questa rettifica fino dai primi dello scorso anno; ma diverse disgraziate circostanze me lo hanno completamente impedito.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

(3) Berichte chem. Ges., 17 (ref.), 485 (1884).

questo principio si forma durante la germinazione [1]. Soave [2] confermò tale fatto sia per le piantine verdi, sia per quelle eziolate, coltivate in sabbia silicea lavata e calcinata ed inoltre trovò che nelle mandorle amare e nei semi di *Mespilus japonica*, che contengono il principio anche allo stato di vita latente, questo aumenta considerevolmente, all'inizio della vita attiva. Le esperienze più recenti di Guignard [3] sui semi di *Phaseolus lunatus*, contenenti essi pure acido cianidrico, hanno dato risultati alquanto differenti. L'autore pose a germinare i semi in un miscuglio di terra e di sabbia, parte al buio, parte alla luce. Esaminando le pianticelle dopo vari periodi di germinazione compresi fra 10 e 30 giorni, trovò. per quelle eziolate, una diminuzione progressiva del principio rispetto alla quantità contenuta nei semi; per quelle verdi, una diminuzione nelle prime fasi della germinazione, tendente però ad eliminarsi nei periodi successivi, senza però che l'acido cianidrico totale di esse raggiungesse mai la dose contenuta nei semi.

Dalle esperienze di Soave, risulta dunque una neoformazione di acido cianidrico in condizioni nelle quali è escluso ogni assorbimento del terreno di composti azotati; in quelle di Guignard. invece, si avrebbe, per quanto riguarda le piantine eziolate, soltanto consumo dell'acido cianidrico preesistente nei semi; relativamente a quelle verdi, da principio, soltanto consumo, poi, al manifestarsi dell'attività clorofilliana, contemporaneamente consumo e neoformazione, con un certo predominio di quest'ultima, ma in condizioni tali, dato il mezzo, da essere possibile l'assorbimento di composti inorganici azotati.

Allo scopo di aggiungere altre osservazioni atte a meglio chiarire la questione, abbiamo eseguito le esperienze che descriviamo nella presente Nota.

Abbiamo prescelto due specie di semi: quelli di sorgo (*Sorghum vulgare*) che, come è noto, non contengono, o contengono in traccie appena svelabili, l'acido cianidrico ed una varietà di semi di lino *(Linum usitatissimum)* contenenti il principio in notevole quantità.

[1] Per acido cianidrico, intendiamo riferirci sempre al principio sia libero sia allo stato di glucoside.

[2] Nuovo giornale botanico italiano (nuova serie) 6, 2, 219 (1899); *Le stazioni sperimentali agrarie italiane*, 39, 428 (1906).

[3] Compt. rend., 147, 2, 1023 (1908).

Esperienze sui semi di sorgo. — Dopo esserci assicurati che i semi non contenevano acido cianidrico, abbiamo eseguite esperienze comparative di germinazione, al buio ed alla luce. In due cassette metalliche, divise in parecchi scompartimenti, fu posto uno straterello di sabbia silicea lavata e calcinata e si fece la semina del sorgo in guisa che per ogni reparto di ciascuna cassetta, venissero a distribuirsi gr. 7 di semi. La sabbia si inumidiva con acqua distillata e le cassette si coprivano con un vetro allo scopo di limitare l'evaporazione; sopra una di esse venne inoltre disteso un drappo nero per impedire l'ingresso alla luce. Iniziata la germinazione, si prelevavano di quando in quando le piantine di uno scomparto alla luce e di uno al buio per osservare se ed in quale misura si fosse formato acido cianidrico, in periodi germinativi di differente durata.

Mentre, come già si disse, i semi di sorgo non contengono acido cianidrico, il distillato dei semi germinanti, tanto verdi che eziolati, diede la reazione dell'azzurro di Berlino. Nel quadro che segue, esponiamo i risultati ottenuti nella serie di dosaggi eseguiti col metodo volumetrico altre volte descritto. L'acido cianidrico è riferito, non al peso delle piantine, ma a quello dei semi.

Data della semina: 24 novembre. Per ogni prova gr 7 di semi.

Data del prelevamento	Esperienze alla luce		Esperienze al buio	
	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ — cc.	HCN%	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ — cc.	HCN%
7.10.09	1,2	0,0462	0,8	0.0308
9.10.09	1,7	0,0655	0,9	0,0347
13.10.09	2,7	0,1041	1.8	0,0694
15.10.09	2.1	0,0810	1,6	0,0617
16.10.09	2,2	0,0848	1,7	0,0655
17.10.09	2,2	0,0848	2,0	0,0771
18.10.09	1,4	0,0540	1,4	0 0540
20.10.09	1,4	0,0540	1,1	0,0424
21.10.09	1,4	0,0540	1,0	0,0385
3. 1.10	1,3	0,0501	1,1	0,0424
6. 1.10	1,2	0,0462	1,1	0,0424

App re dalle suespos'e esperienze che, nella germinazione dei semi di sorgo, si ha formazione di acido cianidrico, tanto alla luce come al buio. In entrambi i casi, poi, la quantità del principio aumenta, colla durata del periodo germinativo, fino ad un certo limite, oltrepassato il quale, essa decresce. Inoltre, le percentuali di acido prussico sono, per periodi germinativi di ugual durata, inferiori nelle piantine cresciute all'oscurità che in quelle alla luce.

Esperienze sui semi di lino. — Come s'è detto, abbiamo eseguita la ricerca sopra una varietà di semi di lino contenenti, anche in quiescenza, acido prussico. Era quindi necessario dosarne la quantità. Il liquido raccolto nella distillazione di gr. 5 della farina di semi tenuta in macerazione per 24 ore, richiese, per la precipitazione completa del cianuro, c.c. 0,5 di nitrato d'argento decinormale corrispondenti a gr. 0,0270 di acido prussico per 100 gr. di semi. Ugual risultato si ebbe per una macerazione di 36 ore ed anche distillando la farina subito dopo la triturazione dei semi, il che denota la presenza di una enzima attivissima accanto al glucoside cianogenetico.

Anche coo questi semi eseguimmo le esperienze comparative di germinazione alla luce ed al buio con disposizione simile a quella dianzi descritta per i semi di sorgo. La reazione del bleu di Prussia eseguita sul distillato dei germogli verdi ed eziolati, si dimostrò assai più intensa che nel distillato della farina dei semi. Le determinazioni quantitative sono esposte nel quadro che segue.

Data della semina: 3 novembre. Per ogni prova gr. 5 di semi.
Acido cianidrico nei semi 0,0270 per cento.

Data del prelevamento	Esperienze alla luce		Esperienze al buio	
	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c.c.	HCN%	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ cc.	HCN%
9.11	2,3	0,1242	1,5	0,0810
9.11	2,4	0,1296	1,4	0,0756
11.11	6,1	0,3294	3.9	0,2106
11.11	6,2	0,3348	4,4	0,2376
15.11	9,4	0,5076	5,7	0,3078
15.11	9,3	0,5022	5,0	0,2700
17.11	8,7	0.4698	5,7	0,3078
17.11	—	—	4.9	0,2646
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Da queste esperienze risulta che nella germinazione dei semi di lino, come per quelli di sorgo, si ha formazione di acido cianidrico ed in quantità assai rilevante. Tanto nelle piantine verdi, che in quelle eziolate, la percentuale di acido cianidrico, riferita ai semi, aumenta colla durata del periodo germinativo. Per periodi germinativi di ugual durata, la percentuale è inferiore nelle piantine eziolate, che in quelle verdi.

Le analisi, in causa della formazione di muffe, si dovettero interrompere e perciò mancano i dati relativi a periodi germinativi di maggior durata. È probabile pero, che, come nel caso del sorgo, l'acido cianidrico anche qui, dopo aver raggiunto un massimo, sarebbe progressivamente diminuito.

Ad ogni modo, stabilito che nella germinazione del sorgo e del lino si ha neoformazione di acido cianidrico, si presenta il problema del modo con cui esso si origina.

Nelle esperienze sui semi di *Phaseolus lunatus,* Guignard osservò, come già si disse, soltanto nelle piantine sviluppate alla luce nel mezzo sabbia e terra, all'inizio dell'attività clorofilliana, la formazione dell'acido cianidrico. Questo fatto rientra però evidentemente nel fenomeno generale della sintesi dell'acido cianidrico nelle piante, dovuta direttamente, agli idrati di carbonio ed ai composti azotati inorganici (nitrati) (¹). Le esperienze di Soave, invece, e quelle da noi ora descritte, dimostrano che l'acido prussico prende origine nella germinazione tanto alla luce che al buio ed in condizioni tali da non potersi ammettere un intervento di composti azotati minerali dal terreno, essendo il mezzo costituito da sabbia silicea lavata e calcinata Soave suppose quindi che l'acido prussico, proveniente evidentemente dalle riserve dei semi si originasse dalle sostanze proteiche per processi analoghi a quelli che dànno origine agli acidi amidati e Treub ritiene che esistano nelle piante dei composti azotati speciali contenenti il nucleo cianidrico, dai quali si formerebbe, durante la germinazione, il principio in parola

Sebbene i dati che possediamo non siano ancora sufficienti, crediamo tuttavia che nulla si opponga a supporre che l'acido cia-

(¹) Treub, Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, 13, 1 (1896); ibid., 2 serie, 4, 86 (1904); Ravenna e Peli, Gazz. chim. ital., 37, 2, 586 (1907).

nidrico nei semi germinati, possa originarsi, sebbene dalle riserve, in modo simile a quello in cui si forma nelle piante già sviluppate, cioè direttamente dagli idrati di carbonio e dall'azoto in forma inorganica. Qualche fatto starebbe anzi in appoggio di questo modo di vedere.

Allo scopo di studiare se le differenze in meno riscontrate nelle piantine vissute all'oscurità fossero dovute alla minor quantità di idrati di carbonio conseguente alla incapacità di utilizzare l'anidride carbonica, si posero a germinare dei semi di lino sotto campane, dove, colla disposizione più volte descritta, si faceva circolare l'aria spogliata dell'anidride carbonica. Contemporaneamente, per il controllo, si ponevano altri semi a germinare sotto campane facendovi circolare l'atmosfera normale. Le campane si lasciavano alla luce diffusa in una sala del laboratorio. Le determinazioni di acido cianidrico diedero i seguenti risultati:

Data della semina	Data del prelevamento	Peso dei semi	In atmosfera normale		In atmosfera senza CO_2	
			$AgNO_3 \frac{N}{10}$ cc.	HCN%	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ cc.	HCN%
25.1	25.2	gr. 5	7.0	0,3780	4,3	0,2322
1.3	21.3	» 2	3,0	0,4050	2,0	0,2700
1.3	22.3	» 2	2,7	0,3645	2,1	0,2835

Come si vede le piantine sviluppate in atmosfera priva di anidride carbonica contengono minor quantità di acido cianidrico. Altre esperienze però, che esponiamo qui sotto, eseguite sopra un'altra varietà di semi di lino (non contenenti acido cianidrico) ed in piena luce solare, non diedero differenze così marcate.

Per ogni prova gr. 2,5 di semi.

Data della Semina	Data del prelevamento	In atmosfera normale		In atmosfera senza CO^8	
		$AgNO_3 \frac{N}{10}$ — cc.	HCN°/₀	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ — cc.	HCN°/₀
9.5	24.5	4.2	0,4536	4,2	0,4536
2.6	8.6	2,3	0,2484	3,6	0 3888
2.6.	14.6	4,0	0.4320	3,9	0,4212
2.6	18.6	4.1	0,4428	4,0	0,4320
14.6	29.6	4.3	0,4644	4.0	0,4320
22.6	30.6	4.6	0,4968	4,2	0,4536
22.6	1.7	4.3	0,4644	3,8	0,4104
28.6	14.7	3.7	0,3996	3,1	0,3348
1.7	18.7	3.5	0,3780	3,5	0,3780
1.7	19.7	4.4	0,4752	4.2	0,4536
14.7	27.7	4,3	0.4644	4,2	0.4536

Per meglio studiare l'influenza degli idrati di carbonio, abbiamo eseguito anche la seguente esperienza: si posero a germinare in vasi contenenti sabbia silicea lavata e calcinata rispettivamente 5 gr. di semi; alcuni vasi si posero alla luce, altri al buio e di questi ultimi, parte vennero inaffiati, di quando in quando, con acqua pura; parte con una soluzione di glucosio al 2 °/₀. Leanalisi eseguite a diversi periodi germinativi, diedero i seguenti risultati:

Data della semina: 6 gennaio. Per ogni prova gr. 5 di semi.

Data del prelevamento	Piantine verdi		Piantine eziolate		Piantine eziolate+glucosio	
	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ — cc.	HCN°/₀	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ — cc.	HCN°/₀	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ — cc.	HCN°/₀
15.1	4,6	0,2484	2,9	0,1566	4,2	0.2268
18.1	6,5	0,3510	4.1	0,2214	5,3	0,2862
20.1	5,5	0,2970	3,1	0,1674	5,5	0.2970
22.1	6,0	0,3240	3,8	0,2052	4,6	0,2484
26.1	6,5	0,3510	3.0	0,1620	2,5	0,1350

All'infuori dell'ultima prova, la percentuale in acido cianidrico delle piantine eziolate inaffiate con soluzione di glucosio è notevolmente superiore che in quelle trattate con acqua pura.

Sembrerebbe dunque che gli idrati di carbonio, avessero un ufficio importante nella formazione dell'acido cianidrico durante la germinazione. Rimarrebbe però da ricercare, in tal caso, per la sintesi dell'acido prussico, la sorgente dell'azoto minerale. Esso potrebbe essere fornito dall'ammoniaca che, come è noto si origina nella germinazione dei semi [1]. L'azoto proverrebbe quindi bensì dalle riserve dei semi, ma per via tutt'affatto indiretta Però su questo punto essenziale non vennero da noi ancora eseguite esperienze.

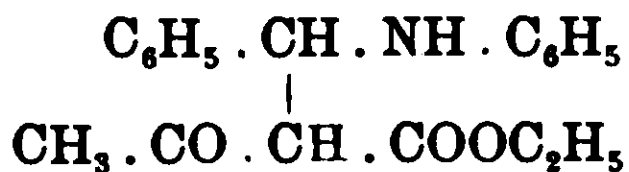
Ci proponiamo perciò di tornare quanto prima sull'argomento.

Reazione generale di addizione di aralchiliden-uretani a composti β dicarbonilici.

Nota di G. BIANCHI e R. SCHIFF.

(Giunta il 12 marzo 1911).

Alcuni anni or sono R. Schiff e C. Bertini [2] prepararono e descrissero un composto di addizione integrale della benzilidenanilina all'estere acetacetico e al quale in base alle osservazioni di R. Blanck [3] e I. Goldstein [4] sui prodotti di addizione delle ammine aromatiche agli esteri benziliden - e furfuralmalonici, attribuirono la costituzione:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \,.\, CH \,.\, NH \,.\, C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \,.\, CO \,.\, CH \,.\, COOC_2H_5 \end{array}$$

Da quel lavoro in cui si arriva, in fondo per la stessa reazione di addizione, alla sintesi di derivati complessi del pirrolo, e da vari altri lavori [5] pubblicati dipoi, per quanto con indirizzo diverso,

(1) Schulze e Castoro, Zeitschr. physiol. Chem., 38, 202 (1903).
(2) Gazz. Chim. It. XXVII, II, p. 5 Berichte di Berlino. XXX, p. 601.
(3) Berichte di Berlino. XXVIII, p. 145.
(4) Idem, XXVIII, p. 1450 e XXIX p. 813.
(5) Idem, XXXI, p. 206, p. 601, p. 1304, p. 1306, p. 1388 e XXXII, p. 332.

è facile desumere che assai generale è l'addizionabilità delle « araichilidenammine aromatiche » [1] e in ispecie della benzilidenanilina a composti del tipo dell'estere acetacetico e piruvico, vale a dire a composti nella molecola dei quali è evidente l'immediata vicinanza simmetrica o asimmetrica di due o più gruppi carbonilici al gruppo metilenico attivo non sostituito:

$$-CO-CH_2-CO- \quad \text{oppure} \quad -CH_2-CO-CO-$$

Esse infatti, mentre per ora non è stato possibile addizionarle con l'estere levulinico e succinico, pei quali non si verifica siffatta condizione di vicinanza immediata dei carbonili ad un gruppo metilenico, e neppure con l'estere etilmalonico e con gli esteri metiletil-propil-benzilacetacetici e aceto- e diacetosuccinici e succinilsuccinico; esse si combinano integralmente con numerosi altri composti del tipo anzidetto, quali gli esteri acetacetico, benzoilacetico, acetondicarbonico, malonico, ossalacetico, acetil-benzoil-cinnamilpiruvico, l'acetilacetone e il benzoilacetone, l'acido piruvico e il diacetile.

Peraltro tutti i corpi [2] che si formano per addizione diretta e spontanea dei componenti summentovati, talora accelerata in vario senso per la presenza di speciali catalizzatori come piperidina ed etilato sodico; per quanto resistenti all'azione degli alcali diluiti e acquosi, sono viceversa instabilissimi verso gli acidi minerali anche dilu ti e a freddo, dai quali sono decomposti analogamente alle stesse « basi di Schiff » da cui derivano.

Ora a noi interessava sapere se anche l'uretane fosse capace di entrare in questa reazione di addizione al posto delle ammine. Per questo istituimmo delle prime esperienze sulla falsariga di quelle che avevano condotto all'ottenimento dei detti prodotti di

[1] Vorländer (J. pr. [2] 59.247) (Beilstein. Suppl. II, p. 1) denomina « arili » i radicali monovalenti degli idrocarburi aromatici che spiegano la valenza libera nel nucleo come il fenile, e « aralchili » i radicali monovalenti che spiegano la valenza libera nella catene laterale come il benzile. Adottando questa nomenclatura che ci pare la più appropriata, noi chiamiamo « aralchilideni » i resti bivalenti aromatici i quali appunto spiegano le due valenze libere nella catena laterale.

[2] In pratica tali corpi furono semplicemente preparati facendo reagire, in ambiente neutro o alcalino, i sopra enumerati composti policarbonilici con le varie aldeidi e basi primarie non ancora combinate.

addiziono con le basi, ma i risultati che ottenemmo furono completamente negativi. A lora tenendo ben presente che le aldeidi agiscono sugli uretani (1) in presenza di acido cloridrico, dando luogo a prodotti del tipo: $R.CH\langle{NH.CO_2R \atop NH.CO_2R}$ che probabimente presuppongono composti intermedi di passaggio, instabili, del tipo:

$$R.CH=N.CO_2R$$

ai quali poi si addizionerebbe una seconda molecola di ammide, così fummo condotti a ricercare sperimentalmente la possibilità di cogliere questo ipotetico stadio intermedio caratterizzato dalla presenza di combinazioni del tipo:

$$R.CH=N.CO_2R$$

assolutamente analoghe alle « basi di Schiff », aggiungendo ai composti β. dicarbonilici, un miscuglio di aldeide, di uretane e di acido cloridri o concentrato.

Orbene, l'esperienza ha dimostrato che in questo modo effettivamente si effettua una reazione la quale per quanto non segua la via ipotetica da noi prevista, pure è assolutamente parallela, negli effetti ultimi, a quella che in ambiente neutro o alcalino avviene, quando si impiegano le ammine primarie. Solamente in quest'ultimo caso, i prodotti, come è stato già accennato, sono instabiti verso gli a idi. e nella nuova reazione, che pure ci appare assai generale, i composti che si formano sono necessariamente molto resistenti agli idrogenioni.

PARTE SPERIMENTALE

Estere benzilidenuretanacetacetico.

Si mescolano quantità equimolecolari di estere acetacetico ed uretane etilico macinato, aggiungendovi poco alcool a 95° ed agitando sino ad avere soluzione completa dell'uretane. Su questa soluzione alcoolica limpida si versa la quantità corrispondente di aldeide benzoica e qualche goccia di acido cloridrico concentrato. Dopo circa 10 minuti la miscela si rapprende in una massa solida

(1) Berichte di Berlino VII p. 634, XXVII p. 1250 e XXXIV p. 370.

cristallina, costituita di benzilidenbisuretane, che dopo qualche tempo spontaneamente torna a liquefarsi e lentamente in capo a due giorni e talora anche più, si solidifica di nuovo. Il prodotto grezzo così ottenuto, spremuto bene su filtro alla pompa e purificato mediante ripetute cristallizzazioni dal benzolo, fonde appena asciutto a 96-97° e si presenta in forma di una polvere bianca microcristallina piuttosto ruvida al tatto, dotata dopo del tempo di un odore particolare non troppo gradito, di sapore leggermente salino amarognolo, solubile facilmente a caldo oltre che nel benzolo anche in alcool e cloroformio, poco solubile in etere e pochissimo nella ligroina leggera, nel solfuro di carbonio e nell'acqua distillata nella quale a freddo tenta anche solo a bagnarsi. Non ha funzione acida nè basica ed è stabilissima verso gli acidi minerali anche non diluiti. Per debole riscaldamento colora in rosso l'acido solforico concentrato.

All'analisi:

I. gr. 0,4391 di sostanza fornirono gr. 1,0103 di CO_2 e gr. 0,2652 di H_2O.

II. gr. 0,4833 di sostanza, col metodo di Jodlbauer, richiesero infine cmc. 14,5 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{16}H_{21}NO_5$
	I	II	
Carbonio	62,75	—	62,54
Idrogeno	6,71	—	6,84
Azoto	—	4,20	4,56

Determinazione del peso molecolare (¹)

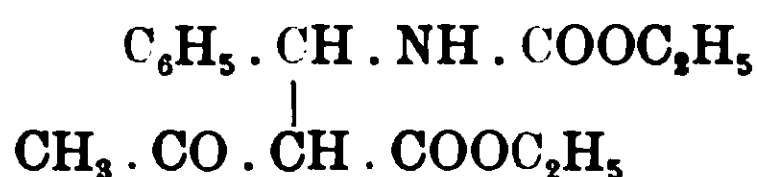
Gr. 0,4746 di sostanza disciolti in gr. 13,40 di benzolo, provocarono un innalzamento del punto di ebollizione Δ^t di gradi centigradi 0°,31.

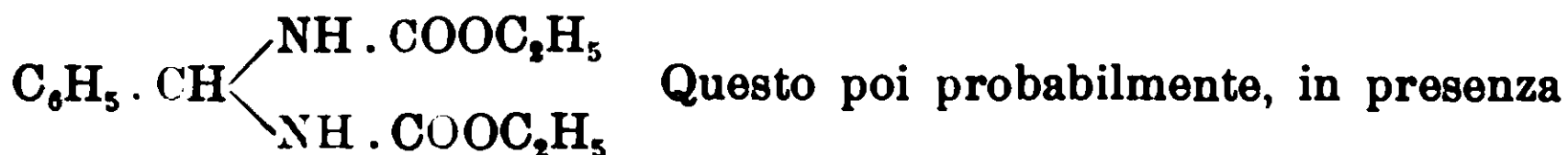
(¹) Tanto per questo come per gli altri esteri descritti nella presente nota i pesi molecolari furono sempre determinati col metodo ebullioscopico di W. Landsberger, solvente il benzolo, e calcolati con la formula nota: $M = K \dfrac{100 \cdot p}{P \cdot \Delta^t}$ nella quale *M* è il peso molecolare cercato, *K* la costante ebullioscopica del benzolo 26,1, *p* il peso della sostanza impiegata, *P* il peso del solvente e Δ^t l'innalzamento del punto di ebollizione osservato.

P. M. trovato — P. M. calcolato per $C_{16}H_{21}NO_5$

298 — 307

Al composto $C_{16}H_{21}NO_5$, analogamente a quello ottenuto per azione dell'estere acetacetico sulla benzilidenanilina e a quelli simi i ottenuti in generale per l'addizione delle « aralchilidenammine aromatiche » a composti del tipo dell'estere acetacetico, spetta con molta probabilità la costituzione seguente:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CH . NH . COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \end{array}$$

Quanto poi al meccanismo di questa addizione, anzitutto si deve ammettere, osservato da vicino il corso della reazione, che, giusta il noto comportamento generale delle aldeidi con gli uretani, nella prima fase effettivamente si formi del benzilidenbisuretane [1]:

$$C_6H_5 . CH \begin{cases} NH . COOC_2H_5 \\ NH . COOC_2H_5 \end{cases}$$

Questo poi probabilmente, in presenza dell'estere acetacetico, darebbe luogo al composto da noi studiato, ripristinando man mano una molecola di uretane il quale col resto dell'aldeide formerebbe di nuovo del benzilidenbisuretane capace di reagire con altro estere acetacetico, e così via via ripetendosi il ciclo sino ad esaurimento.

Estere benzilidenuretanbenzoilacetico.

La preparazione di questo estere e degli altri che saranno studiati in seguito, è interamente simile a quella descritta per il precedente, benzilidenuretanacetacetico. Per evitare quindi inutili ripetizioni, tanto per questo che per gli altri ci fermeremo solo su quanto c'è di nuovo o di sostanzialmente diverso.

In questo caso per esempio quanto alla tecnica della preparazione di diverso non c'è che l'impiego dell'estere benzoilacetico in luogo dell'estere acetacetico. Orbene il miscuglio che dopo l'ag-

[1] Questo fatto fu constatato sperimentalmente in quanto il prodotto formatosi nella prima fase di questa reazione, raccolto e purificato per cristallizzazione dell'alcool, fu facilmente riconosciuto per benzilidenbisuretane: $C_6H_4 . CH = (NH . COOC_2H_5)_2$ dal punto di fusione 175-176° (corr. 178-179°), precisato e stabilito definitivamente da F. Lehmann (Berichte XXXIV, p 370) rispetto al punto di fusione 171° osservato la prima volta da Bischoff (Berichte VII p. 634)

giunta di poche gocce di acido cloridrico concentrato, accenna a riscaldarsi leggermente, dopo circa dieci minuti si solidifica del tutto per la formazione del benzilidenbisuretane. Trascorse un due due ore la massa diviene melmosa e poi nuovamente fluida senza tuttavia raggiungere una perfetta chiarificazione come nel caso dell'estere precedente; lasciata a sè per altre due ore circa, torna man mano ad addensarsi in una massa solida cristallina che raccolta e purificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcool diluito, fonde a 97°.

Questa sostanza che si presenta in forma di una polvere perfettamente bianca microcristallina, tenue, inodora, quasi insapora, assai ruvida al tatto, è solubile facilmente a caldo anche nel benzolo e nel cloroformio, un po' meno nell'etere e nel solfuro di carbonio, e pochissimo nella ligroina leggera. L'acqua a freddo difficilmente la bagna mentre a caldo la scioglie in parte facendo come una specie di soluzione colloidale. E' stabilissima verso gli acidi minerali anche non diluiti.

All'analisi:

I. gr. 0,2997 di sostanza, diedero gr. 0,7503 di CO_2 e gr. 0,1722 di H_2O.

II. gr. 0,3817 di sostanza, col metodo di Jodlbauer, richiesero cmc. 11 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

Per cui su cento parti:

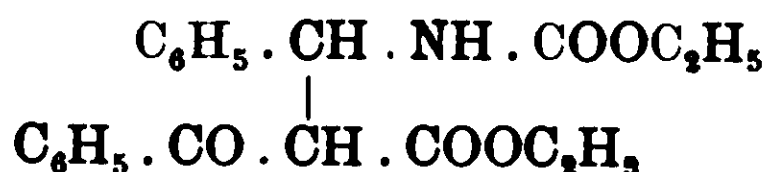
	Trovato		Calcolato per $C_{21}H_{23}NO_5$
	I	II	
Carbonio	68,27	—	68,29
Idrogeno	6,38	—	6,23
Azoto	—	4,03	3,79

Determinazione del peso molecolare.

Gr. 0,6283 di sostanza disciolti in gr. 14,80 di benzolo provocarono un innalzamento del punto di ebollizione Δ^t pari a 0°,30.

P. M. trovato	P. M. calcolato per $C_{21}H_{23}NO_5$
369	369

Al composto di addizione $C_{21}H_{23}NO_5$, in armonia alle considerazioni oramai già svolte, si deve attribuire la seguente scrittura:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . NH . COOC_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 . CO . CH . COOC_2H_5 \end{array}$$

Estere benzilidenuretanacetilacetone.

La miscela liquida, fatta secondo le norme prestabilite, delle tre sostanze reagenti in questo caso: acetilacetone, uratane e aldeide benzoi·a. si solidifica quasi subito dopo l'aggiunta delle poche goccie di acido cloridrico concentrato. Poi dopo circa un paio d'ore, come nel caso dell'estere benzilidenuretanbenzoilacetico, la massa diviene a poco a poco da melmosa a fluida addirittura, senza però divenir mai perfettamente limpida, e lasciata a sè per ventiquattro ore torna di nuovo secondo il solito a solidificarsi. Il prodotto raccolto e purificato accuratamente in seguito a ripetute cristallizzazioni dal benzolo, fonde precisamente a 101°. mostra proprietà generali naturalmente simili a quelle dei due esteri precedenti e si presenta in forma di una polvere bianca microcristallina, particolarmente ruvida al tatto, dotata di un sapore amaro astringente e di un odore particolare simile a quello dell'estere benzilidenuretanacetacetico, solubile facilmente a caldo oltre che nel benzolo anche nell'alcool e nel cloroformio, meno nell'etere, meno ancora nel solfuro di carbonio e pochissimo infine nella ligroina e nell'acqua nella quale a freddo stenta a bagnarsi, È stabile verso gli acidi e in soluzione alcoolica a caldo si colora in rosso con cloruro ferrico.

All'analisi:

I. gr. 0,2942 di sostanza fornirono gr. 0.702 di CO_2 e gr. 0 1793 di H_2O.

II. gr. 0,2998 di sostanza, col metodo di Jodlbauer, richiesero cmc. 11 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

Ossia su cento parti:

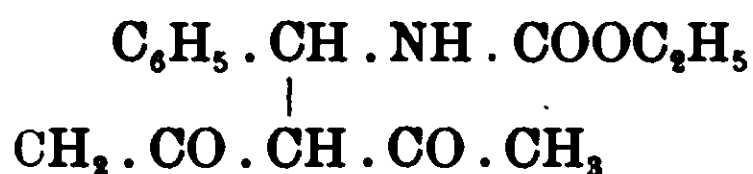
	Trovato		Calcolato per $C_{15}H_{19}NO_4$
	I	II	
Carbonio	65,07	—	64.98
Idrogeno	6.77	—	6,85
Azoto	—	5,13	5,05

Determinazione del peso molecolare.

Gr. 0,5463 di sostanza disciolti in gr. 15,05 di benzolo provocarono un innalzamento del punto di ebollizione Δ^t pari a 0°,35.

P. M. trovato	P. M. calcolato per $C_{15}H_{19}NO_4$
270	277

Formula di costituzione:

$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,CH\,.\,NH\,.\,COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2\,.\,CO\,.\,CH\,.\,CO\,.\,CH_3 \end{array}$$

Estere cinnamilidenuretanacetacetico.

Il miscuglio di estere acetacetico, uretane e aldeide cinnamica fatto secondo il solito, dopo l'aggiunta di poche gocce di acido cloridrico si rapprende quasi istantaneamente in una massa solida [1] che dopo circa mezz'ora ritorna a fluidificarsi quasi del tutto limpidamente, per poi passare, questa volta però dopo un riposo di parecchi giorni (7-8), a solidificarsi di nuovo. La sostanza grezza così ottenuta, prima si spreme come d'ordinario, su filtro alla pompa, e poi si purifica mediante numerose cristallizzazioni dall'alcool diluito. La sostanza pura appena preparata fonde a 92-93° e si presenta come una polvere microcristallina perfettamente bianca, molto leggera e soffice e morbida al tatto, dotata di odore grato di cannella, di sapore amarognolo, facilmente solubile a caldo anche in benzolo e cloroformio, assai meno nell'etere e solfuro di carbonio, e pochissimo nella ligroina e nell'acqua in cui a freddo stenta a bagnarsi e a caldo fa come una specie di soluzione colloidale. È stabilissima verso gli acidi minerali e con cloruro ferrico si colora intensamente in rosso.

All'analisi:

I. gr. 0,1678 di sostanza diedero gr. 0,3996 di CO_2 e gr. 0,1058 di H_2O.

II. gr. 0,2352 di sostanza, col metodo di Jodlbauer, richiesero cmc. 7,5 di H_2SO_4 $^1/_{16}$ normale.

Su cento parti:

[1] La quale si deve ragionevolmente ritenere costituita di cinnamilidenbisuretane.

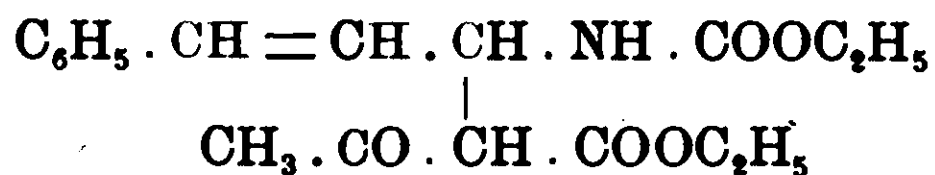
	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{18}H_{23}NO_5$
Carbonio	64,94	—	64,86
Idrogeno	7,03	—	6,90
Azoto	—	4,46	4,20

Determinazione del peso molecolare.

Gr. 0,2121 di sostanza disoiolti in gr. 13,50 di benzolo provocarono un innalzamento Δ^t di $0^0,12$.

P. M. trovato	P. M. calcolato per $C_{18}H_{23}NO_5$
341	333

Formula di costituzione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH = CH . CH . NH . COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\quad CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \end{array}$$

Estere cinnamilidenuretanacetilacetone.

Si fanno reagire nelle note condizioni quantità equimolecolari di acetilacetone, uretane e aldeide cinnamica. Il liquido comincia piano piano a intorbidarsi per la formazione di minutissimi cristalli ([1]), finchè dopo venti minuti circa si è quasi del tutto solidificato. Dopo un giorno la massa diviene sempre più melmosa e per avevolarne la fluidificazione completa si agita con una bacchetta e si riscalda leggermente. Col tempo poi, in qualche giorno, a poco a poco torna di nuovo a cristallizzare quasi del tutto, e il prodotto così ottenuto, convenientemente raccolto e purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool diluito, fonde nettamente a 107°.

Si presenta in forma di una polvere microcristallina fioccosa, perfettamente bianca e particolarmente soffice, morbida quasi untuosa al tatto, dotata di un leggero odore di cannella e di sapore assai amaro e disgustoso, facilmente solubile a caldo anche in cloroformio e benzolo, meno assai in solfuro di carbonio ed etere e pochissimo in ligroina e in acqua distillata con la quale mostra un comportamento analogo a quello degli esteri precedenti. E sta-

([1]) I quali per quanto non siano stati identificati, pure sono da ritenersi costituiti di cinnamilidenbisuretane.

bile verso gli acidi e con cloruro ferrico si colora intensamente in rosso.

All'analisi:

I. gr. 0,2200 di sostanza diedero gr. 0,5430 di CO_2 e gr. 0,1435 di H_2O.

II. gr. 0,8810 di sostanza col metodo di Jodlbauer, richiesero cmc. 31.4 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

Su cento parti:

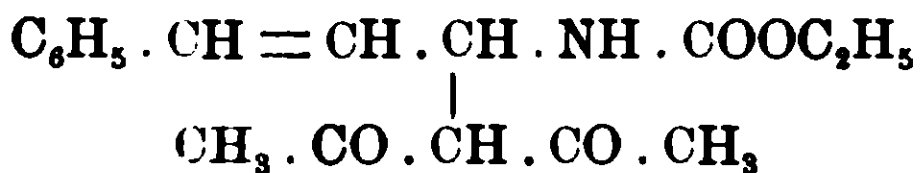
	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{17}H_{21}NO_4$
Carbonio	67.31	—	67.32
Idrogeno	7,24	—	6,93
Azoto	—	4,98	4.62

Peso molecolare.

Gr. 0,3767 di sostanza disciolti in gr. 11,77 di benzolo provocarono un innalzamento Δ^t di $0^o,27$.

P. M. trovato	P. M. calcolato
309	303

Formula di costituzione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH = CH . CH . NH . COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3 . CO . CH . CO . CH_3 \end{array}$$

Estere anisilidenuretanacetilacetone.

Si fanno reagire nel solito modo in presenza di acido cloridrico, quantità equimolecolari di acetilacetone, uretane e aldeide anisica. La miscela dopo pochi minuti si solidifica al solito come è lecito supporre, per la formazione di anisilidenbisuretane e dopo circa sette o otto ore ritorna perfettamente liquida e limpida. Lasciata in riposo per più di ventiquattro ore, non ha accennato come in tutti gli altri casi a cristallizzare menomamente; per aggiunta però di un cristallino del prodotto che eravamo riusciti a preparare precedentemente in piccola quantità in un tubo da saggio [1],

[1] Non sapremmo dire precisamente come e dopo quanto avvenne la formazione di questo prodotto in piccola quantità nel tubetto da saggio, essendo questo tenuto in riposo e mescolato insieme a moltissimi altri tubetti nei quali avevamo fatti in piccolo, numerose prove con altre aldeidi e esteri β. chetonici e β. dichetoni, e sui quali naturalmente non c'era ragione di esercitare una vigilanza continua e molto accurata.

anch'essa assai rapidamente si è solidificata di nuovo. Il prodotto grezzo raccolto e spremuto su filtro alla pompa, purificato mediante ripetute cristallizzazioni dall'alcool diluito, fondè nettamente a 98°.

Si presenta come una polvere bianca, microcristallina, leggera, morbida al tatto, di odore gradito e di sapore amarognolo, facilmente solubile a caldo anche in benzolo e cloroformio, assai meno nell'etere e nel solfuro di carbonio e pochissimo nella ligroina e nell'acqua con la quale mostra un comportamento analogo a quello dell'estere cinnamilidenuretanacetacetico.

E come tutti gli altri molto resistente all'azione degli acidi e con cloruro ferrico si colora intensamente in rosso.

All'analisi:

I. gr. 0,3248 di sostanza diedero gr. 0,7489 di CO_2 e gr. 0,2086 di H_2O.

II. gr. 0,2499 di sostanza, col metodo di Jodlbauer, richiesero cmc. 8 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

Cioè su cento parti:

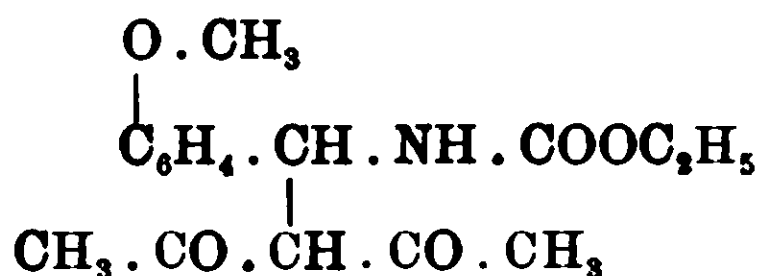
	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{16}H_{21}NO_5$
Carbonio	62,88	—	62,54
Idrogeno	7,13	—	6,84
Azoto	—	4,48	4,56

Peso molecolare

Gr. 0,4521 di sostanza disciolti in gr. 13,25 di benzolo provocarono un innalzamento Δ^t di 0°,29.

P. M. trovato	P. M. calcolato
307	307

Formula di costituzione:

$$\begin{array}{l} \quad\quad O.CH_3 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad C_6H_4.CH.NH.COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3.CO.CH.CO.CH_3 \end{array}$$

Estere salicilidenuretanacetilacetone.

Si pongono a reagire, sempre nelle identiche condizioni, quantità equimolecolari di acetilacetone, uretane e aldeide salicilica. Il miscuglio che dopo l'aggiunta delle poche gocce di acido cloridrico si riscalda un poco, tarda circa un giorno, moltissimo rispetto a tutte le altre preparazioni, a compiere la sua prima solidificazione; torna poi di nuovo a fluidificarsi, per quanto non chiarificandosi del tutto, e dopo poco tempó, stavolta qualche ora, compie il noto ciclo solidificandosi per la seconda volta.

Il prodotto grezzo spremuto bene su filtro alla pompa e asciugato all'aria, fu disciolto a caldo nel benzolo, dal quale infatti cristallizzò benissimo giusta le facili previsioni fatte in base alle prove preliminari relative alla scelta del solvente appropriato.

Procedendo però a una seconda cristallizzazione sempre dal benzolo, notammo il fenomeno singolare, d'altra parte non nuovo, a quanto ci consta, che la sostanza sebbene bollita a lungo con refrigerante a ricadere in quantità sempre crescenti di benzolo, quantità grandi addirittura rispetto a quelle usate nella prima cristallizzazione, non si scioglieva più bene in detto solvente. Per questo la purificazione del prodotto si dovette completare con successive cristallizzazioni dall'alcool.

Il prodotto si presenta come una polvere bianca costituita di piccoli granuli cristallini assai compatti, ruvidi al tatto pressochè insapori e inodori, facilmente solubili a caldo in alcool, meno solubili in cloroformio e in etere, poco in benzolo e solfuro di carbonio e pochissimo in ligroina e acqua nella quale stentano a bagnarsi a freddo. Fresco di preparazione fonde a 128-130°; è stabilissimo verso gli acidi minerali anche non diluiti e con cloruro ferrico si colora fortemente in rosso:

All'analisi:

I. gr. 0,3166 di sostanza diedero gr. 0,7105 di CO_2 e gr. 0,1902 di H_2O.

II. gr. 0.3176 di sostanza, col metodo di Jodlbauer, richiesero cmc. 11 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

Per cui su cento parti:

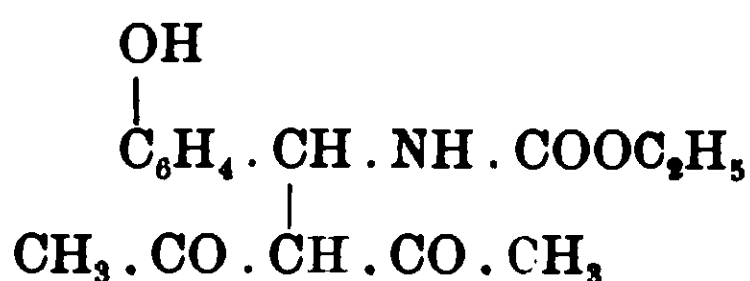
	Trovato I	II	Calcolato per $C_{15}H_{19}NO_5$
Carbonio	61,19	—	61,43
Idrogeno	6,67	—	6,48
Azoto	—	4,84	4,77

Peso molecolare.

Gr. 0,2859 di sostanza disciolti in gr. 17,09 di benzolo provocarono un innalzamento Δ^t di $0^0,15$

P. M. trovato	P. M. calcolato
291	293

Formula di costituzione:

$$\begin{array}{l} \quad OH \\ \quad | \\ \quad C_6H_4 . CH . NH . COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ CH_3 . CO . CH . CO . CH_3 \end{array}$$

Concludendo, riteniamo che l'esperienza, attraverso questi nuovi composti d'addizione molto stabili preparati, abbia dimostrato che la reazione di combinazione integrale tra « aralchilidenuretani » e composti β. dicarbonilici, riveste probabilmente un carattere generale.

In seguito studeremo le reazioni e i derivati di questo gruppo di composti.

Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Pisa, marzo 1911.

1-Fenil 5-metiltriazolo 1 2.4 e Cianfenilacetamidina.

Nota di GUIDO PELLIZZARI.

(Giunta il 13 dicembre 1910).

L'1-fenil-5 metiltriazolo-1 2.4 fu descritto prima di Bladin [1] come un olio non solidificabile neppure a — 10° e bollente circa

[1] Berichte 18, p. 1544 - König Gesell. der Wissenschaf. Upsala 1893. L'A lo riteneva per l'1-fenil-3 metiltriazolo, ma da varii autori fu dimostrato in seguito, che tutti i derivati triazolici di Bladin 1-3 devono invece considerarsi come derivati 1 5 e viceversa.

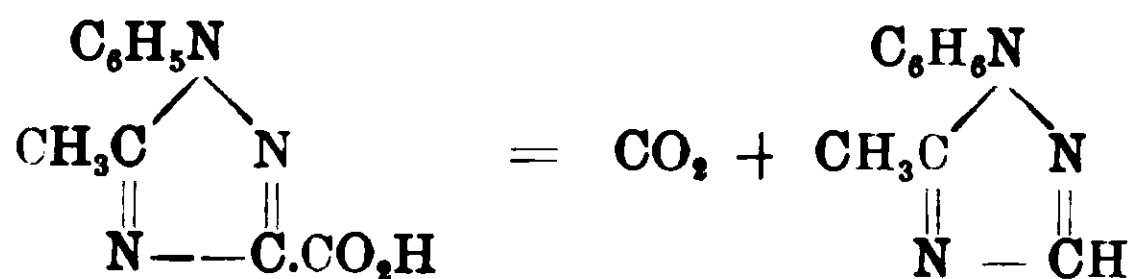
a 250°. Più tardi Bamberger e Gruyter [1] descrissero lo stesso fenilmetiltriazolo come un corpo solido ben cristallizzato fusibile a 191° e come tale è passato nella letteratura.

La sostanza di Bladin ottenuta iu poca quantità, come egli dice, non era certamente pura, ma dal complesso dei caratteri essa rassomiglierebbe più ai derivati affini che non a quella descritta da Bamberger e Gruyter.

Infatti i composti triazolici-1.2.4-monosostituiti in posizione-1 e quelli bisostituiti nelle posizioni-1.3 e 1.5 hanno tutti punti di fusione bassi o sono oleosi

1-feniltriazolo	fd	47°
1-o-toliltriazoio	»	45
1-*p*-toliltriazolo	»	67
1-α-naftiltriazolo	»	99
1-β-naftiltriazolo	»	111
1-fenil-3-metiltriazolo	fd	87
1-fenil-5-propiltriazolo . . .	»	olio
1-fenil-5-isopropiltriazolo . .	»	58°
1-fenil-5-butiltriazolo	»	olio
1-fenil-5-exiltriazolo	»	olio
1-fenil-5-feniltriazolo	»	91°
1-fenil-5-cinnamiltriazolo . .	»	olio

Il punto di fusione a 191° per l'1-fenil-5-metiltriazolo avrebbe rappresentato una anormalità: ciò mi induceva a credere che vi fosse un qualche errore, tanto più che uno degli autori otteneva nn olio e gli altri una sostanza fusibile a 191° per riscaldamento dello stesso acido 1-fenil-5-metiltriazol-3-carbonico

```
     C6H5N                          C6H5N
      / \                            / \
CH3C     N      =   CO2 + CH3C     N
   ||    ||                    ||    ||
   N----C.CO2H                 N -  CH
```

E' vero che Bladin giunse a questo carboacido per una serie di trasformazioni partendo dalla cianfenilidrazina; mentre Bamberger e Gruyter vi giunsero partendo dal formazilchetone. Ripetei le due preparazioni oon quantità forti di sostanze e constatai che

[1] Berichte 26, p. 2385.

effettivamente si arriva allo stesso carboacido. Rimaneva a spiegare la diversità dei risultati nella sua decomposizione.

Col mio metodo di sintesi del triazolo e dei suoi derivati [1] avevo intanto ottenuto dalla acetamide e formilfenilidrazide l'1-fenil-5-metiltriazolo puro come olio non cristallizzabile a — 15°. Cosa era dunque la sostanza ottenuta da Bamberger e Gruyter? Facendo la decomposizione del carboacido secondo le indicazioni di questi autori ebbi anch'io la sostanza solida fusibile a 193°, ma insieme e con maggior rendimento, ebbi anche il fenilmetiltriazolo come olio bollente a 275°.

La sostanza solida ha la stessa formula $C_9H_9N_3$, ma non ha i caratteri di un triazolo: non distilla, ma si decompone a temperatura elevata; non ha caratteri basici, e mostra invece caratteri acidi, sciogliendosi a freddo nella potassa e riprecipita cogli acidi diluiti. A caldo colla potassa si scinde nettamente in acetanilide e cianamide

$$C_9H_9N_3 + H_2O = C_6H_5NHCOCH_3 + CN.NH_2$$

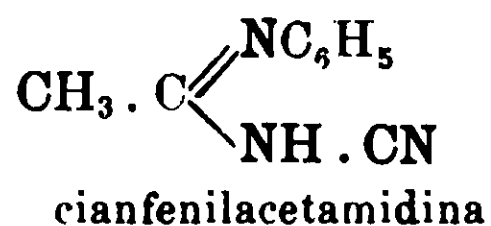
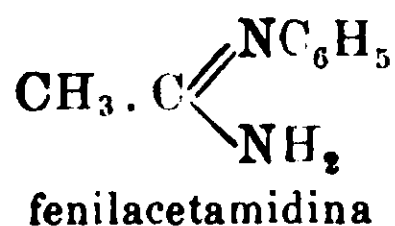
Non si scioglie a freddo negli acidi diluiti, ma si scioglie nell'acido cloridrico concentrato, sommando gli elementi di una molecola di acqua

$$C_9H_9N + H_2O = C_9H_{11}N_3O$$

e questo prodotto mostra proprietà basiche e bollito con acido cloridrico dà acido acetico, anilina, anidride carbonica e ammoniaca.

Questo comportamento fece escludere che si trattasse di un triazolo e fece supporre che alla sostanza spettasse una formula non ciclica, quella cioè del derivato cianico della fenilacetamidina, la cianfenilacetamidina:

$$CH_3.C\begin{cases} NC_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} \qquad CH_3.C\begin{cases} NC_6H_5 \\ NH.CN \end{cases}$$

fenilacetamidina — cianfenilacetamidina

Per dimostrare che al composto spetta questa costituzione ne tentai prima la sintesi colla fenil-acetamidina e il bromuro di cia-

[1] Gazz. chim. ital., XLI, II, pag. 20.

nogeno, ma non l'ottenni; l'ottenni invece per azione della cianamide sull'imidoetere dell acetanilide, l'etilisoacetanilide [1]

$$CH_3.C\begin{cases}NHC_6H_5\\O\end{cases} \dashrightarrow CH_3C\begin{cases}NC_6H_5\\OH\end{cases} \dashrightarrow CH_3C\begin{cases}NC_6H_5\\OC_2H_5\end{cases}$$

acetanilide — isoacetanilide — etilisoacetanilide

$$CH_3C\begin{cases}NC_6H_5\\OC_2H_5\end{cases} + NH_2CN = C_2H_5OH + CH_3C\begin{cases}N.C_6H_5\\NHCN\end{cases}$$

Questa formula dà ragione del comportamento del composto di Bamberger e Gruyter. Colla potassa a caldo si idrolizza formando acetanilide e cianamide

$$CH_3C\begin{cases}NC_6H_5\\NHCN\end{cases} + H_2O = CH_3CONHC_6H_5 + NH_2CN$$

Con acido cloridrico si idrata il gruppo cianogeno formandosi un composto che chiameremo *amidocarbofenilacetamidina*.

$$CH_3C\begin{cases}NC_6H_5\\NHCN\end{cases} + H_2O = CH_3C\begin{cases}NC_6H_5\\NHCONH_2\end{cases}$$

e questo poi per successiva idrolisi dà anilina, acido acetico, anidride carbonica e ammoniaca

$$CH_3C\begin{cases}NC_6H_5\\NHCONH_2\end{cases} + 3H_2O = C_6H_5NH_2 + CH_3CO_2H + CO_2 + 2NH_3$$

Rimane così stabilito che nella decomposizione dell'acido fenilmetiltriazolcarbonico si forma oltre al fenilmetiltriazolo, che rappresenta il prodotto normale, anche l'isomero cianfenilacetamidina. Basta per la formazione di questa sostanza, che nello staccarsi dell'anidride carbonica, una parte dell'idrogeno del carbossile, in luogo di fissarsi al carbonio a cui è unito il carbossile, si sposti fissandosi all'atomo di azoto vicino.

$$\begin{matrix} & NC_6H_5 & \\ CH_3C & & N \\ \| & & \| \\ N & - & CCO_2H \end{matrix} \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} & NC_6H_5 & \\ CH_3C & & N \\ \| & & \| \\ N & - & CH \end{matrix} + CO_2$$

fenilmetiltriazolo

$$\rightarrow \quad \begin{matrix} & NC_6H_5 & \\ CH_3C & & N \\ | & & \||| \\ NH & - & C \end{matrix} + CO_2$$

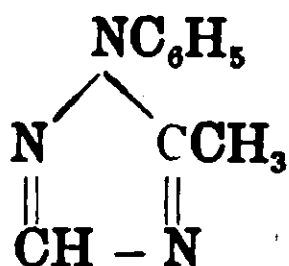
cianfenilacctamidina

[1] Lander, J. of the Chem. Soc. XI, p. 737.

Ho provato a scaldare per qualche tempo a 180° il fenilmetiltriazolo, come un suo sale, ma non trovai mai che nemmeno parzialmente si fosse trasformato in cianfenilacetamidina: bisogna quindi ritenere che una volta che quell'atomo di idrogeno ha presa la sua posizione di equilibrio nel nucleo triazolico non si sposta e che è soltanto nell'assestamento della molecola, allo staccarsi dell'anidride carbonica, che si forma la cianfenilacetamidina.

PARTE SPERIMENTALE.

1-Fenil-5-metiltriazolo 1.2.4

$$\begin{array}{ccc} & NC_6H_5 & \\ N & & CCH_3 \\ \| & & \| \\ CH & - & N \end{array}$$

Seguendo le indicazioni del Bladin preparai l'acido fenilmetiltriazolcarbonico per successive trasformazioni della cianfenilidrazina. Poi in porzioni di 10 grammi lo scaldai al punto di fusione, finchè si sviluppava anidride carbonica e il prodotto lo distillai ottenendo un fenilmetiltriazolo assai impuro. Trattato con acido cloridrico restò indisciolta poca materia appiccicosa in cui trovai della difenilurea: la soluzione cloridrica fatta bollire e quindi decomposta con potassa mi dette un olio che distillato frazionatamente conteneva anilina e fenilmetiltriazolo bollente a 275°.

Secondo Bamberger e Gruyter, preparai il carboacido dal formazilmetilchetone e lo decomposi a piccole porzioni di 2 gr. portandolo al punto di fusione 180° e mantenendo poi la temperatura 10-15° gradi più bassa, fino a che si ha svolgimento di anidride carbonica ed estrassi il prodotto con 50 cc. di acqua bollente, la quale a freddo depone la sostanza solida fs. a 193° insieme a pochissima parte oleosa.

Così mentre Bladin distrugge colla distillazione il prodotto solido, i cui prodotti di decomposizione inquinavano il fenilmetiltriazolo; Bamberger e Gruyter trascurano la parte oleosa che rimane per la massima parte sciolta nell'acqua da cui ottengono cristallizzato il prodotto solido.

Per ottenere il fenilmetiltriazolo puro e la cianfenilacetamidina è raccomandabile di seguire le seguenti indicazioni: preparato il

carboacido col metodo di Blandin che è preferibile, viene messo in porzioni di 2 grammi, in palloncini, da saggiatori a collo lungo e portati a bagno d'olio a 180°, e quindi mantenuta la temperatura a 170° per un'ora. Il prodotto viene trattato con etere, che scioglie il fenilmetiltriazolo, passandolo da pallone a pallone e ripetendo più volte questo lavaggio: rimane indisciolta la sostanza solida e un poco ne depone ancora l'etere col riposo. La soluzione eterea per evaporazione del solvente lascia un olio che trattato con acqua e acido cloridrico lascia indisciolta poca quantità di sostanza pastosa che purificata prima con un lavaggio di soda a freddo eppoi cristallizzata dall'alcool è in cristalli fusibili a 235° e che fu identificata per difenilurea. La soluzione cloridrica si concentra prima in capsula e quindi trattata con potassa libera il fenilmetiltriazolo che si estrae col benzolo eppoi si distilla: da 88 grammi di carboacido ottenni circa 30 gr. di fenilmetiltriazolo. E' un olio incoloro che bolle a 273° e non solidifica neppure a — 15°.

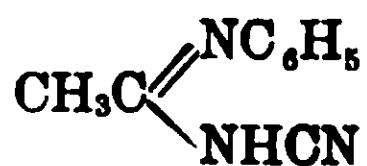
Gr. 0.1885 di sostanza dettero 42,5 cc. di azoto a 17° e 760 mm.

Calcolato: N = 26,41; trovato: N = 26,57.

Forma un picrato fusibile a 146° e un cloroplatinato con due molecole di acqua che fonde a 129°.

Questi sali furono da me descritti in un'altra memoria.

Cianfenilacetamidina

$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow NC_6H_5 \\ \searrow NHCN\end{matrix}$$

La parte solida, insolubile nell'etere, sopra rammentata e che si forma in quantità piuttosto scarsa di fronte al fenilmetiltriazolo, fu purificata cristallizzandola dall'alcool con un po' di carbone animale e la ottenni in piccoli prismi bianchi fusibili a 193°: è pochissimo solubile nell'acqua e discretamente nell'alcool. Si scioglie in potassa a freddo e riprecipita cogli acidi. La determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico in soluzione alcoolica dette:

Peso mol.: trovato 163 calc. 159.

Gr. 0,261 di sostanza dettero gr. 0,648 di anidride carbonica e gr. 0,1338 di acqua.

Gr. 0,2168 di sostanza dettero 50,2 cc. di azoto a 24° e 756 mm.

Calcolato C = 67,98 ; H = 5,66 ; N = 26,41.

Trovato °/₀ C = 67,71 ; H = 5,69 ; N = 26,50.

La cianfenilacetamidina sciolta in potassa si scinde a caldo in acetacilide e cianamide. L'acatanilide si separa dal liquido bollente in goccioline o'eose che a freddo solidificano. Fu identificata per il punto di fusione 112° e coll'analisi.

Gr 0,244 di sostanza dettero gr. 0,635 di anidride carbonica e gr. 0,1493 di acqua.

Gr. 0,2643 di sostanza dettero 23,2 cc. azoto a 18° e 760 mm.

Calc. p. C_8H_9NO. C = 71,11 ; H = 6,66 ; N = 10,03 ;

Trovato °/₀ C = 70,97 ; H = 6,79 ; N = 10,30 ;

La cianamide nella soluzione alcalina si ritrova come diciandiamide, ma acidificando subito dopo l'ebullizione con acido acetico e facendo il saggio col nitrato d'argento e ammoniaca si ha il caratteristico precipitato giallo di cianamide argentica.

Amidocarbofenilacetamidina

$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow NC_6H_5 \\ \searrow NHCONH_2\end{matrix}$$

La cianfenilacetamidina non si scioglie a freddo nell'acido cloridrico diluito, ma si scioglie nell'acido concentrato idratandosi: gr. 5 di cianfenilacetamidina trattati a freddo con 30 cc. di acido cloridrico concentrato si sciolsero, ma quasi immediatamente si formò un precipitato bianco che si sciolse per aggiunta di acqua. Saturando la soluzione colla soda precipitò l'amidocarbofenilacetamidina che cristallizzata dall'alcool è in lamelle lucenti che fondono con decomposizione a 180° se vengono scaldate rapidamente, se il riscaldamento è lento il punto di fusione si abbassa: con 20-25 minuti di riscaldamento fuse a 166° circa.

Gr. 0,2582 di sostanza dettero gr. 0,5761 di anidride carbonica e gr. 0,1475 di acqua.

Gr. 0,196 di sostanza dettero 40,4 cc. di azoto a 19° e 756 mm.

Calcolato : C = 61,01 ; H = 6,21 ; N = 23,73.

Trovato °/₀ : C = 60,85 ; H = 6,34 ; N = 23,91.

E' poco solubile nell'acqua, discretamente nell'alcool e mostra proprietà basiche sciogliendosi nell'acido cloridrico e precipitando cogli alcali. Bollita a lungo in soluzione cloridrica sviluppa ani-

ride carbonica e acido acetico e rimane in soluzione cloruro d'ammonio e cloridrato di anilina.

Sintesi della Cianfenilacetamidina.

Son riuscito ad ottenere la cianfenilacetamidina facendo agire la cianamide sull'etilisoacetanilide che preparai coll'ioduro di etile e acetanilide in presenza di ossido di argento secco ([1]). Quantità equimolecolari di cianamide ben secca e etilisoacetanilide furono scaldati in tubo d'assaggio a bagno di acido solforico a circa 150 per due ore. Dapprima la massa forma un liquido limpido; poi man mano che la reazione si compie, il liquido ingiallisce e s'intorbida per sostanza solida che si separa. A reazione finita, per raffreddamento si ha una massa solida giallognola che fu lavata ripetutamente a caldo con benzolo quindi cristallizzata due volte dall'acqua e una dall'alcool, decolorandola col carbone animale. Si ebbe in prismetti bianchi fusibili a 193°.

Gr. 0,1195 di sostanza dettero 26,3 cc. di azoto a 9° e 751 mm.

Calcolato: $N = 26,41$; trovato °/₀ $N = 26,31$.

Il prodotto così ottenuto si mostrò identico a quello ottenuto dall'acido fenilmetiltriazolcarbonico. La identificazione oltre che per la solubilità nei varî solventi e nella potassa fu confermata idrolizzando la sostanza a caldo colla potassa ed ottenendo l'acetanilide e la cianamide. La cianfenilformamidina era stata ottenuta da Whieler e Comstock in modo simile ([2]).

([1]) Leder Journal of. the Chem Soc. II pg. 737.
([2]) American Chem. Journ. 13 p. 514.

Genova — Istituto di chimica generale R. Università.

Direttore Responsabile **Emanuele Paternò.**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

Comportamento anodico del nichelio in presenza di sali cromosi.

Nota di C. RUSSO.

(Giunta il 5 febbraio 1911).

In uno studio precedente sulla polarizzazione anodica del nichelio ebbi occasione di mettere in evidenza la validità della relazione logaritmica di Jahn e Schönrock

$$(1)\quad \pi = \alpha\,\beta \log J$$

mediante la quale la polarizzazione π resta espressa in funzione dell'intensità di corrente J e di due grandezze α e β. che sono da riguardare come costanti finchè tali si mantengono tutti gli altri fattori, diversi dall'intensità, che infuiscono sulla polarizzazione stessa. Per soddisfare a questa condizione ho fatto le determinazioni di potenziale polarizzando dapprima l'elettrodo, a superficie leggermente intaccata, alla massima intensità prescelta e dopo un certo tempo, durante il quale l'agitazione del liquido assumeva un regime costante e l'elettrodo si saturava d'ossigeno, procedendo alle misure dei potenziali per valori via via decrescenti dell'intensità.

L'andamento della polarizzazione secondo l'equazione logaritmica (1), confrontato con quello della velocità di soluzione, porterebbe quasi all'ipotesi di Muthman e Frauenberger, secondo cui la causa della passività consisterebbe nella formazione d'una soluzione solida fra l'ossigeno anodico e l'elettrodo.

Stando a questa ipotesi sembrerebbe a tutta prima inconcepibile che in presenza d'un sale fortemente riducente, quale il solfato cromoso, l'elettrodo potesse ancora passivarsi sotto l'azione della corrènte: sembrerebbe in altri termini inverosimile che potessero coesistere un elettrodo carico di ossigeno e una soluzione cromosa che lo bagna.

Ma se veramente è impossibile la coesistenza di ossigeno e di sale cromoso in un sistema omogeneo, lo stesso non può dirsi che accada in un sistema eterogeneo, qual'è quello che si considera.

Al passaggio della corrente, la quantità di sale cromoso at-

tivo, quello cioè presente nello strato liquido a contatto immediato con l'elettrodo, tende a scomparire per ossidazione e soltanto la diffusione si oppone a ciò, tendendo a compensare la perdita. Ma ben s'intende che in nessun caso la compensazione può riuscire completa, e inoltre, a partire da certi valori dell'intensità, l'ossidazione deve necessariamente prendere il sopravvento sulla diffusione e far spostare lo strato reazionale ad una distanza più o meno grande dall'elettrodo.

Così intorno a questo deve poter formarsi uno strato più o meno spesso con proprietà ossidanti, nello stesso modo e per la stessa ragione che sciogliendo una base solida insolubile (MgO) in un acido (HCl) si forma intorno al solido uno strato con reazione alcalina; l'elettrodo può dunque saturarsi di ossigeno ed esistere in tale stato in seno alla soluzione cromosa, la quale non potrà avere altro effetto che di accelerare la diffusione dell'ossigeno verso la massa dell'elettrolito: la qual cosa influirà sul valore normale della polarizzazione nel senso di un piccolo abbassamento.

Si è ammesso implicitamente che l'azione ossidante della corrente sul sale cromoso si esplichi sin dall'inizio dell'elettrolisi, quando cioè l'elettrodo è ancora attivo; e ciò è conforme al vero e lo dimostrano chiaramente due esperienze preliminari fatte elettrolizzando una soluzione cloridrica di acetato cromoso con un anodo di nichelio. In presenza di cloro-ioni il nichelio si comporta sempre da metallo attivo e, non ostante ciò, l'azione ossidante dell'anodo si ripartisce fra il sale cromoso e il metallo: ecco infatti i risultati ottenuti elettrolizzando una soluzione di 5 gr. di acetato cromoso in 75 cm^3 di HCl $^1/_2$ N.

TABELLA I.

Intensità in ampère	Tempo in minuti	Ni disciolto trovato	calcolato
0,05	42'	0,0185	0, 0467
0,05	15'	0,0044	0,02895

I valori calcolati son quelli dedotti dalle quantità di iodio separate in un voltametro inserito nel circuito. Come si vede la quantità di nichelio che si scioglie è sempre notevolmente minore della quantità calcolata e cresce colla durata dell'esperienza perchè

nel corso dell'elettrolisi il bagno s'impoverisce sempre più di sale cromoso.

Quanto alla possibilità di passivare il nichelio in presenza di solfato cromoso l'esperienza risponde affermativamente; e anche in ordine alla polarizzazione si riscontra che essa, giusta la previsione teorica, decorre quasi normalmente come in mancanza di sale cromoso.

La soluzione di solfato cromoso è stata preparata sciogliendo 5 gr. di acetato cromoso in 75 cm^3 di acido solforico $^1/_2$ N, e siccome contiene dell'acido acetico libero ho ricercato dapprima se eventualmente la presenza di quest'acido influisse a modificare l'andamento normale della polarizzazione. Quel che si può dire a priori è che trattandosi di un acido debole in presenza di un solfato e di un eccesso di acido solforico, esso non debba prender parte all'elettrolisi: e se mai agisse da depolarizzante dovrebbe farlo per quel po' di acido indissociato che potrebbe essere ossidato all'anodo.

L'esperienza dimostra che la polarizzazione decorre in modo affatto normale, come se l'acido acetico non esistesse. Preparata la soluzione di acetato cromoso in acido solforico com'è stato indicato, l'ho fatta ossidare all'aria per trasformare il sale riducente; non restava così che una soluzione di solfato cromico, acido solforico e acido acetico. In questo liquido ho fatto polarizzare anodicamente un filo di nichelio, spesso 1 mm., verniciato con isolante per una lunghezza di 2 cm. e scoperto per un tratto di 1,5 cm. La superficie scoperta era stata intaccata precedentemente per elettrolisi in presenza di H_2SO_4 diluito.

Il liquido della cella elettrolitica veniva agitato da una corrente di anidride carbonica, come nelle altre esperienze con soluzioni cromose, e comunicava mediante un tubo a sifone col liquido della stessa natura contenuto in un imbutino cilindrico, nel quale pescava il tubetto di un elettrodo normale a calomelano.

Quella branca del tubo a sifone che pescava nel bagno elettrolitico terminava a punta, e questa era stata piegata all'insù, per impedire l'entrata di bolle gassose nel sifone. L'estremità della punta si trovava a piccolississima distanza dal filo di nichelio per poter trascurare senz'altro la caduta di potenziale determinata dalla resistenza chimica dell'elettrolito interposto.

Per la misura delle forze elettromotrici ho prescelto il solito metodo di compensazione ed ho ottenuto i valori registrati nella seconda colonna della tabella sottostante.

TABELLA II.

J	π	$\frac{d\pi}{dJ}$	$\frac{J}{0,4343}\frac{d\pi}{dJ}$	Costante
0,10	1,614	—	—	1,734
0,15	1,638	—	—	1,737
0,20	1,650	0,263	0,121	1,734
0,25	1,660	0,205	0,118	1,732
0,30	1,672	0,180	0,124	1,735
0,35	1,682	0,148	0,119	1,737
0,40	1,688	0,128	0,118	1,736
0,45	1,693	—	—	1,735
0,50	1,699	—	—	1,730
			$\beta = 0,120$	$\alpha = 1,734$

$$\pi = 1.734 + 0.120 \log J$$

Per verificare se questi valori soddisfano effettivamente alla relazione logaritmica (1) non ho seguito il metodo ordinario di determinare dapprima le costanti α e β coi dati d'esperienza, ma invece quest'altro metodo che credo più adatto per una dimostrazione rigorosa.

Derivando la (1) in rapporto ad J si ottiene

$$\frac{d\pi}{dJ} = \frac{\beta \times 0.4343}{J}$$

ossia

$$\frac{J}{0.4343}\frac{d\pi}{dJ} = \beta = \text{costante}. \tag{2}$$

Ora, se questa relazione si dimostra vera, resta implicitamente dimostrata anche la (1). La (2) intanto dice « che la derivata del

potenziale in rapporto all'intensità è inversamente proporzionale all'intensità stessa ».

Quanto a quest'ultima si hanno i valori sperimentali della prima colonna; la derivata $\frac{d\pi}{dJ}$ bisogna invece calcolarla dai dati sperimentali sulla polarizzazione mediante la formola generale d'approssimazione

$$(3)\quad f^1(x_3) = \frac{1}{h}\left\{\frac{\Delta f(x_3) + \Delta f(x_2)}{2} - \frac{1}{6}\,\frac{\Delta^3 f(x_2) + \Delta^3 f(x_1)}{2}\right\}$$

nella quale f è il simbolo d'una funzione inderminata, Δf quello della sua differenza prima e $\Delta^3 f$ quello della differenza terza. La variabile indipendente è x, la quale, per l'applicabilità della (3), si suppone di far crescere sempre d'una quantità costante h in tutto il campo di variabilità così da assumere la serie di valori

$$\underset{\text{val. iniz.}}{x_1} \qquad x_1 + h = x_2\, x_1 + 2h = x_3 \ldots . x_1 + (n-1)h = \underset{\text{val. fin.}}{x_n}$$

Nel caso speciale $f = \pi$, $x = J$ e $h = 0{,}05$. Applicando la (3) risultano i valori della terza colonna, dai quali poi si calcolano quelli di $\frac{J}{0.4343}\frac{d\pi}{dJ}$ che, come si vede, si conservano effettivamente costanti. Il valore medio di β è 0.120; sicchè si può scrivere

$$\frac{J}{0.4343}\,\frac{d\pi}{dJ} = 0.120$$

Integrando si ha

$$\pi = 0.12 \log . J + \text{costante d'integrazione } (\alpha) \text{ e però}$$

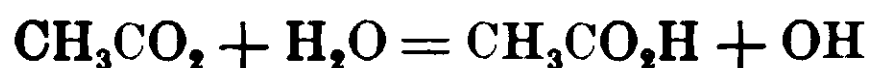
$$\alpha = \pi - 0.12 \log . J = \text{costante d'integrazione}$$

Come si legge nella quinta colonna, per α si calcolano valori molto sensibilmente costanti.

Ma se è vero che l'acido acetico libero è senza influenza sull'andamento normale della polarizzazione vuol dire semplicemente che l'acido indissociato non subisce l'ossidazione anodica; ma non resta perciò esclusa la possibilità che la polarizzazione possa assumere un andamento speciale quando gli acetato-ioni prendono effettivamente parte all'elettrolisi.

Per questo caso è anzi d'aspettarsi che la legge logaritmica

non si verifichi più, perchè oltre alla reazione secondaria che fornisce ossigeno

$$CH_3CO_2 + H_2O = CH_3CO_2H + OH$$

hanno luogo contemporaneamente altre reazioni, quale ad es.

$$2CH_3CO_2 = C_2H_6 + 2CO_2,$$

che vanno a detrimento della prima e modificano perciò la quantità normale d'ossigeno.

Che ciò sia conforme al vero si desume dai valori della sottostante tabella, che si riferisce all'elettrolisi d'una soluzione $^1/_{10}$ N di acetato sodico, acidificata con acido acetico.

TABELLA III.

J	π	$\frac{d\pi}{dJ}$	$\frac{J}{0,4303}\frac{d\pi}{dJ}$
0,01	1,437	—	—
0 02	1,474	—	—
0,03	1,498	2,127	0,147
0,04	1,518	1,833	0,169
0,05	1,535	1,575	0.181
0,06	1,550	1.492	0,206
0.07	1.565	1,483	0,240
0.08	1 579	1,175	0,218
0,09	1,589	—	—
0,10	1,601	—	—

I numeri della quarta colonna invece di essere costanti mostrano un crescendo sino a 0.07 ampère, che pare un punto di massimo. I valori di π sono le medie di due serie di determinazioni concordanti.

Per dimostrare poi che tale divergenza dalla legge logaritmica non dipendeva per nulla dalla debole acidità del bagno elettrolitico, ho elettrolizzato una soluzione neutra $^1/_{10}$ N di solfato sodico

ed ho riscontrato di nuovo la validità della legge logaritmica, come si desume dalla quarta tabella.

TABELLA IV.

J	π	$\frac{d\,\pi}{d\,J}$	$\frac{J}{0,4343}\,\frac{d\,\pi}{d\,J}$	Costante
0,01	1,402	—	—	1,848
0,02	1,462	—	—	1 845
0,03	1,497	3,282	0 228	1,837
0,04	1,527	2,567	0,237	1 839
0,05	1,548	1,908	0,219	1,838
0.06	1,566	1,725	0,239	1 839
0,07	1,582	1,300	0,210	1.840
0,08	1,592	1,125	0.207	1,837
0.09	1,604	—	—	1,837
0.10	1,617	—	—	1,840
			$\beta = 0,223$	$\alpha = 1,840$

$$\pi = 1.840 + 0,223 \log . J$$

Dunque elettrolizzando un soluzione contenente ioni SO_4'' al polarizzazione anodica decorre secondo la legge logaritmica, indipendentemente dall'acidità del bagno e dalla presenza di acido acetico libero. Gli acetato ioni modificano l'andamento della polarizzazione solo quando prendono una parte importante nell'elettrolisi.

Ciò posto, ritornando al caso della soluzione cromosa, si può ritenere senz'altro che qualunque possibile divergenza dalla legge logaritmica sia d'attribuirsi alla presenza del solfato cromoso, il quale, per quanto è prevedibile, deve potere esercitare due influenze: una di rendere più difficile la passivazione dell'elettrodo e l'altra di abbassare il valore della polarizzazione.

Effettivamente la passivazione in presenza di $CrSO_4$, per manifestarsi, esige una più alta intensità di corrente, tanto che per

effettuarla in breve tempo ho dovuto elevare l'intensità sin quasi a 0,2 ampère mentre nelle condizioni ordinarie (senza $CrSO_4$) bastavano pochi centesimi d'ampère. Raggiunto però lo stato di passività si può far diminuire l'intensità sino al valore limite, in cui avvengono le oscillazioni periodiche, senza che l'elettrodo perda quello stato; e quel che è importante si è che questo limite (0.02 ampère) coincide con quello normale, che si manifesta dopo l'ossidazione del sale cromoso.

Le due tabelle che seguono dànno i valori della polarizza zione in presenza di sale cromoso (tabella n. 5) e dopo completa ossidazione di quest'ultimo (tabella n. 6).

TABELLA V.

J	J	$\frac{J}{0,4343} \frac{d\pi}{dJ}$	Costante
0,03	1,561	—	1,794
0 04	1,591	—	1.805
0,05	1,606	0,153	1,805
0,06	1,620	—	1,807
0,07	1,632	—	1,809
0,03	1,642	—	1,810

TABELLA VI.

J	π	$\frac{J}{0,4343} \frac{d\pi}{dJ}$	Costante
0,03	1,564	—	1,808
0,05	1,603	—	1.812
0,07	1,623	0,16	1,808
0,09	1.648	—	1.815
0,11	1,662	-	1,815
0,10	1,652	—	1,812

Il numero esiguo di misure sesta giustificato dalle necessità di fare alterare il meno possibile il contenuto del bagno in sale cromoso durante tutto il tempo delle misure; ma si perde intanto la possibilità di calcolare la derivata $\frac{d\pi}{dJ}$ in più di un punto. In queste condizioni ho calcolato un sol valore del prodotto

$$\frac{J}{0.4343}\,\frac{d\pi}{dJ}$$

e poi da questo i valori della costante d'integrazione. Esaminando tali valori si scorge che soltanto nel caso della soluzione riducente esiste una leggera deviazione dalla legge logaritmica; e precisamente la polarizzazione decorre un po' più rapidamente di quanto vuole la legge, poichè la costante accenna ad elevarsi coll'intensità.

In conclusione il solfato cromoso ostacola ma non impedisce del tutto la passivazione del nichelio: inoltre modifica solo leggermente i valori della polarizzazione.

Che la passivazione d'un metallo in presenza di sali cromosi fosse possibile, lo ha già dimostrato Hittorf per il cromo; io ho voluto trattare particolarmente questa questione, prendendo in esame il nichelio, perchè questo metallo si passiva differentemente dal cromo, e sopra tutto perchè la passivazione, nelle dette condizioni, non sembrasse contradditoria coll'ipotesi della soluzione solida.

Pisa, Istituto di Chimica Generale della R. Università, dicembre 1911.

Sul metabolismo delle muffe.
Ricerche sull'Aspergillus fumigatus.
Nota I di C. RAVENNA e G. PIGHINI.

(Giunta il 27 febbraio 1911).

Nell'intraprendere una serie di ricerche sul ricambio delle muffe, che sembrano avere speciale importanza nella patogenesi delia pellagra, è nostro precipuo intendimento l'isolare e l'identificare quei principii tossici che già da alcuni ricercatori vennero

rintracciati in colture pure di alcuni di tali ifomiceti, e la cui natura chimica rimane tuttora ignorata.

È noto da tempo che gli infusi di mais guasto esercitano spiccato potere tossico negli animali ai quali vengono somministrati per via orale o sottocutanea, ed è merito di Lombroso l'aver messo in rapporto tale tossicità coll'infezione subita dal mais per opera di speciali muffe e l'aver cercato di isolare dal terreno di coltura le sostanze venefiche.

Sulle traccie di Lombroso l'attenzione dei ricercatori venne più specialmente rivolta verso il *Penicillium glaucum* che è l'ospite più comune del mais avariato. Dalle colture di questo ifomiceta, Gosio [1] isolò un tossico che ritenne un fenolo e Di Pietro [2] estrasse una sostanza amorfa di natura glucosidica, costituita, oltre che da zucchero, da un corpo a reazione fenolica.

La funzione fenolica degli estratti tossici, ritenuta da Gosio come loro carattere differenziale e specifico, non pare però abbia quella importanza che da prima le si era voluta riconoscere. Ceni e Besta [3], infatti, nelle loro ricerche su due varietà di *Penicillium glaucum*, non poterono riscontrare nessun rapporto fra reazione fenolica e tossicità degli estratti.

Oltre che dai penicilli, vennero estratti dei tossici attivissimi, anche dalle colture sporificanti di alcune specie di *Aspergillus*, ed anch'essi messi in rapporto coll'intossicazione maidica. Ceni e Besta [4], dagli aspergilli *fumigatus* e *flavescens*, estrassero una sostanza amorfa, tossica, che alcune volte dava, altre no, una reazione colorata col cloruro ferrico.

Noi abbiamo prescelto, per questa prima serie di ricerche, l'*Aspergillus fumigatus*. Isolato dall'ambiente, coltivato sulla patata in provette di Roux, veniva seminato in capsule di Tyndall su circa 150 cc. di liquido di Raulin e tenuto in termostato a 37° per 5-6 giorni. Dopo questo periodo, la patina è abbondantemente sporulata e pronta per l'estrazione. Seminavano 20 capsule per volta, e toltele dalla stufa, ne saggiavamo la tossicità, inoculando l'estratto alcoolico di mezza patina, emulsionato in acqua, nel peri-

[1] Rivista di igiene e sanità pubblica, 1902.
[2] Annali di igiene sperimentale, 1902.
[3] Rivista sperimentale di freniatria, 1903.
[4] Rivista sperimentale di freniatria, 1902.

toneo di una cavia. Sopra 20 seminagioni fatte successivamente dall'aprile 1909 al maggio di quest'anno, una sol volta la coltura non si è dimostrata tossica; in tutte le altre abbiamo ottenuto la morte delle cavie sperimentate non più tardi di 10 minuti dopo l'iniezione, con fenomenti di collasso, preceduti, in generale, da brevi accessi da tetaniformi. Ciò contraddice alla affermazione del Ceni, variare la tossicità dell'aspergillo a seconda delle stagioni dell'anno.

Il primo tentativo, per l'estrazione della sostanza tossica, si eseguì sora 40 patine. Queste, separate dal liquido di coltura, vennero tagliuzzate ed estratte ripetutamente a ricadere con alcool bollente. La soluzione alcoolica ottenuta lasciò separare, dopo raffreddamento e riposo, una sostanza di aspetto amorfo, che, separata dal liquido, venne nuovamente ripresa con alcool bollente, dove soltanto una parte ne passò in soluzione. Per raffreddamento si ebbe una sostanza cristallina che purificata dall'alcool, si presentò in forma di bei cristalli prismatici, incolori, fondenti intorno ai 300°. Il corpo in parola era pressochè insolubile nell'acqua, nell'alcool freddo e nell'etere e poco solubile nell'alcool bollente; non dava colorazione col cluroro ferrico. Per la piccola quantità di esso, non si potè farne l'analisi; furono, perciò, soltanto eseguite alcune prove per sperimentarne la tossicità.

Gr. 0,024 della sostanza vennero sciolti in 10 cc. di alcool caldo e si aggiunse alla soluzione altrettanta acqua. L'emulsione ottenuta, divisa in due parti uguali, venne iniettata nel peritoneo a due cavie, che morirono dopo circa un minuto di shock. Due cavie di controllo, iniettate con uguale miscela di alcool ed acqua, morirono dopo 24 ore, con sintomi di collasso.

Un'altra esperienza si eseguì nel seguente modo: gr. 0,005 di sostanza vennero introdotti in un tubettino di vetro imbutiforme, sfilato ad un'estremita, del diametro massimo di 4 mm. e della lunghezza di circa 15 mm. Sterilizzato il tutto, venne innestato nel peritoneo di una cavia, osservando tutte le cautele dell'antisepsi.

Dopo 15 ore, la cavia comincia a manifestare tremori diffusi a tutti gli arti, specialmente ai posteriori; la reattività muscolare è esagerata, il respiro accelerato, il cuore tumultuante. I fenomeni vanno via via aggravandosi, alternati con spasmi tetaniformi; segue quindi il collasso e la morte, 20 ore dopo l'innesto.

Aperta la cavità peritoneale, non si osserva nessun essudato, tanto alle pareti, che sulle anse intestinali, che hanno aspetto normale. Si ritrae l'imbutino di vetro fra queste. Entro la sua apertura è invaginata una porzione di mesentere assai congesta, che giunge sin quasi in contatto della massa cristallizzata e ne è separata da un sollile strato di liquido essudato giallognolo e limpido. Evidentemente quel liquido e quel tratto di mesentere chemotatticamente invaginatosi entro il tubetto, hanno servito da solvente e da veicolo per la diffusione nel circolo della sostanza sperimentata. Gli altri visceri non presentano nulla di notevole, eccettuati il cervello ed il midollo assai congesti.

Il tubetto, contenente ancora discreta quantità di cristalli, venne lavato con acqua, essicato e pesato. Contenendo esso ancora gr. 0.003 di sostanza, fu sterilizzato alla stufa e iniettato nel peritoneo di una nuova cavia. Dopo 14 ore, insorgono fenomeni identici a quelli presentati dalla cavia precedente, con aggiunta di trisma. Al mattino vien trovata morta. All'autopisia si riscontra: pareti intestinali leggermente congeste; nessun liquido essudato nella cavità; anse intestinali normali. Tra queste si rinviene il tubetto entro cui, come nel primo caso, è introflessa una porzione del mesentere ed abbondante liquido citrino, limpido, immergente i cristalli. Visceri toracici congesti; assai congesti la corteccia cerebrale, il bulbo, il midollo.

Il tubetto, contenente ancora pochissimi cristalli, venne lavato con soluzione di acido fenico al 2 $^{0}/_{0}$ ed innestato in una terza cavia. Questa presenta, 7 ore dopo l'innesto, fenomeni simili ai precedenti, che dopo 20 ore si vanno attenuando, persistendo solo il trisma provocato da stimoli tattili. Il dì seguente, ogni sintomo è scomparso. Dopo tre giorni, l'animale viene sacrificato. Nel tubetto è, anche questa volta, invaginata una faldella di mesentere nuotante nel liquido essudato che riempie la piccola cavità. Non si rinviene più traccia della sostanza cristallizzata. Gli altri visceri sono normali.

Parallelamente alle prove ora descritte, fu sempre, per controllo, innestato a una o due cavie, un tubetto vuoto uguale a quello che conteneva i cristalli. I soggetti di controllo non presentarono mai sintomi notevoli.

Risulta evidente, da queste esperienze, che la sostanza iniettata e innestata nelle cavie, è dotata di un elevato potere tossico, essendone stati sufficienti 5 mg. a uccidere due cavie ed a provocare fravi fenomeni morbosi in una tenza cavia, che ha potuto sopravvivere. I fenomeni prodotti si riferiscono ad un'azione tossica tetanizzantê e convulsivante.

Incoraggiati da questi risultati, abbiamo eseguito l'estratto alcoolico di altre 150 patine di *Aspergillus fumigatus*. Procedendo col metodo precedentemente descritto abbiamo ottenuto, per successivi trattamenti con alcool caldo, non più la sostanza ritrovata nella prima esperienza, ma dei cristalli a forma di aghi sottili che riempivano tutto il solvente. Fondevano a 166-167°. L'analisi diede i numeri richiesti dalla formula $C_6H_{14}O_6$.

Gr. 0,1256 di sostanza diedero gr. 0,1830 di CO_2 e gr. 0,0864 di H_2O.

In cento parti:

Calcolato: C 39,54; H 7,74; trovato: C 39,74; H 7,69.

La sostanza in parola è mannite che fonde, secondo gli autori, a 166° [1] e cristallizza in modo identico alla sostanza da noi estratta la quale, mescolata con mannite pura, conserva invariato il punto di fusione.

Un'ultima esperienza si fece sopra 200 patine di aspergillo. Questa volta non si rintracciò nè la sostanza tossica, nè la mannite. L'estratto alcoolico, infatti, convenientemente concentrato, lasciò separare dei grossi cristalli prismatici nella quantità di circa 6 grammi. La sostanza, disciolta a caldo in alcool ordinario, dove è poco solubile, si separa sciropposa, ma in breve tempo assume aspetto cristallino. I cristalli fondono a 98°; nel vuoto perdono acqua di cristallizzazione, mentre il punto di fusione si innalza; esso però è, per la sostanza deacquificata, variabile a seconda delle condizioni di riscaldamento. L'analisi dimostrò che il corpo in parola, ha la composizione di un bisaccaride.

Gr. 0,1828 di sostanza diedero gr. 0,2830 di CO_2 e gr. 0.1104 di H_2O.

In cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_{22}O_{11}$: C 42.10; H 6.43; trovato: C 42,22; H 6,76.

[1] Beilstein, III edizione, vol. 1, pag. 284.

La sostanza non riduce il liquido di Fehling, non si combina colla fenilidrazina, è otticamente attiva (destrogira). Fu determinato il potere rotatorio specifico.

Gr. 0,2960 di sostanza sciolti in 10 cc. di acqua, diedero, per lo spessore di 10 centimetri, un angolo di rotazione $\alpha_D = 5^{\circ},81$. Il potere rotatorio specifico trovato è quindi $[\alpha]_D = + 196^{\circ},3$.

I cristalli estratti questa volta dalla nostra coltura di aspergillo sono dunque costituiti da *trealosio* di cui gli autori dànno (per la sostanza idratata) il punto di fusione intorno ai 100° [1] ed il potere rotatorio specifico (per la sostanza anidra) $[\alpha]_D = 197^{\circ}$ circa [2].

Noi abbiamo isolato dunque, seguendo sempre lo stesso procedimento, da tre estratti di aspergillo, rispettivamente tre corpi differenti e cioè: una sostanza tossica, non identificata, la mannite ed il trealosio. La presenza non simultanea di queste due ultime sostanze negli estratti di *Aspergillus fumigalus*, apparisce come una nuova prova del nesso genetico tra mannite e trealosio, stabilito da Bourquelot per altri funghi [3].

Cercheremo, nelle ulteriori ricerche, di poter nuovamente raggiungere le condizioni della nostra prima esperienza nella quale siamo riusciti ad isolare, probabilmente allo stato di purezza, ma non ad identifica e, per la troppo piccola quantità, una sostanza tossica.

(1) Beilstein, III edizione, vol. I, pag. 1070.

(2) Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 3. edizione, vol. II, pag. 1430 (1904).

(3) Vedasi: Czapek, Biochemie der Pflanzen, vol. I, pag. 239 e segg. (1905); Lippmann, op. cit., vol. II, pag. 1428.

Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna e Istituto psichiatrico di Reggio Emilia.

Sull'origine e sulla funzione fisiologica dei pentosani nelle piante.

Nota di CIRO RAVENNA.

(Giunta il 27 febbraio 1911).

Tra i principii immediati dei vegetali, i pentosani, tanto diffusi, costituiscono un gruppo di sostanze la cui origine e funzione, malgrado numerose ricerche eseguite in proposito. sono delle più incerte. Troppo lungo sarebbe accennare, anche sommariamente, a tutti gli studi fatti su tale argomento; d'altra parte, la copiosa letteratura è largamente citata in altri lavori [1]. Ci limiteremo quindi a ricordare le opinioni prevalenti tra i fitofisiologi, sulle questioni delle quali tratta la presente ricerca.

Secondo Tollens [2] i pentosani prenderebbero origine dagli idrati di carbonio complessi (amido e cellulosa) per ossidazione; sarebbero cioè prodotti di metamorfosi regressiva. Stoklasa [3] studiando i pentosani della barbabietola, suppone che essi derivino dal saccarosio. De Chalmot [4] fa osservare l'analogia tra le formole di struttura del glucosio e xilosio e del galattosio e arabinosio per dedurne che glucosio e xilosio da una parte, galattosio e arabinosio dall'altra, devono derivare da idratazione della membrana cellulare.

Riguardo alla funzione fisiologica. il De Chalmot [5] osservò, nelle sue esperienze sull'orzo e sul mais, che la quantità di pentosani aumenta coll'età delle piante; che le parti giovani di una pianta sono più povere in pentosani delle parti adulte; che quindi i pentosani devono avere un ufficio nella formazione della sostanza scheletrica e forse nessun ufficio di materiale di riserva. Allo stesso risultato giunsero Goetze e Pfeiffer [6] sperimentando sul

[1] Grünhut, Zeitschr. analyt. Chem., (1901). 542; Stoklasa, Zeitschr. Zuckerind. in Böhmen, 23, pp. 291 e 387 (1899); Plancher e Calabresi, Le staz. sper. agr. it., 39, 69 (1906).

[2] Journal Landwirtschaft, 44, 171 (1896).

[3] Just's bot, Jahresbericht, 2, 181 (1899).

[4] Berichte chem. Gesell. 27, 3, 2722 (1894).

[5] Am. Chem. Journ., 15, 276 (1894); 16. 589 (1895), (Czapek, Biochemie der Pflanzen, 1, 543).

[6] Landw. Versuchstat., 47, 59 (1896).

fagiuolo, il pisello e l'avena. Il De Chalmot osservò poi nella germazione del *Tropaeolum*, una diminuzione di pentosani ciò che farebbe ritenere che, in tal caso, essi fungessero da sostanze di riserva. Schöne e Tollens (1). al contrario, trovarono che durante la germinazione all'oscuro dei semi d'orzo o di piselli, si ha un piccolo aumento nella quantità di tali sostanze.

Come si vede, adunque, la questione è lungi dall'essere chiarita; mi è sembrato perciò che non fosse privo di interesse iniziarie alcune ricerche, con metodo il più possibilmentee rigoroso, miranti allo scopo di portare qualche contributo alla soluzione di essa.

Furono eseguite due serie di esperienze: la prima col fagiuolo comune (varietà nana); la seconda colla favetta (vicia faba minor)

Per il dosamento dei pentosani. fu seguito il metodo di Tollens alla floroglucina e calcolato secondo le tavole di Tollens e Kröber, riportate dal König (2).

Prima serie

(in collaborazione con O. Cereser).

Abbiamo cominciate le nostre esperienze collo studiare le variazioni che subiscono i pentosani nel decorso di una giornata e di una notte per assicurarci se esistesse o meno qualche relazione tra il contenuto nelle sostanze oggetto di ricerca e la funzione clorofilliana. A questo scopo ci siamo serviti di piante giovanissime alle quali però erano già caduti i cotiledoni e si operò sulle foglie primordiali in via di sviluppo. Da un certo numero di piante veniva staccata, al mattino, prima del levare del sole. una delle due foglie; si costituiva così un gruppo che veniva subito seccato in stufa di Gay-Lussac a 100°. Nel pomeriggio dello stesso giorno, si raccoglievano le foglie opposte e si seccavano immediatamente esse pure a 100° per evitare ogni ulteriore trasformazione. Il materiale veniva poi polverizzato quindi seccato di nuovo a 100°; nei due gruppi, infine, si determinavano i pentosani.

(1) Journal für Landwirtschaft. 48, 349 (1901)

(2) J. König, Die untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 3. ediz., pag. 1002.

Una seconda serie di esperienze fu eseguita in modo simile al al precedente, ma costituendo il primo gruppo di foglie nel pomeriggio ed il secondo all'alba del giorno successivo.

Nei due seguenti specchietti sono esposti i risultati ottenuti:

PRIMA SERIE.

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	mattina	sera	mattina	sera	mattina	sera
1	2,2164	2,2650	0,1386	0,1336	5.77	5,42
2	2,4010	2,4998	0,1524	0,1508	5,81	5,54
3	2,3538	2,7360	0,1280	0,1426	5,03	4,80
4	2,3792	2,5350	0,1270	0,1460	4,95	5,28
5	1,0313	1,5463	0.0576	0,0886	5,43	5,40

SECONDA SERIE.

Numero	Peso secca gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	mattina	sera	mattina	sera	mattina	sera
1	2,3978	2,2722	0,1430	0,1421	5,46	5.75
2	2.1576	2,3450	0,1628	0,1332	6,94	5,24
3	2,1346	2,1252	0,1538	0 1224	6,00	5,33
4	2,5060	2,2530	0,1753	0,1448	6,40	5.92
5	2,8976	2,4740	0.1270	0,1602	4,04	5,93

Non si osservano dunque variazioni molto sensibili nel contenuto in pentosani durante le ore di insolazione; differenze notevoli risultano al contrario, durante la notte; differenze che si manifestano in alcuni casi con diminuzioni, ma in altri con aumenti anche forti.

Per accertare meglio i risultati della seconda serie, abbiamo ripetuta l'esperienza anzichè su foglie intere, sopra mezze foglie

nel modo seguente: racooglievamo nel pomeriggio di giornate bene soleggiate, la metà delle foglie di un eerto numero di piante tagliandole longitudinalmente nella direzione della nervatura mediana; il mattino successivo si raccoglievano le altre metà rimaste attaccate alle piante, liberandole dalla nervatura. I due gruppi, come sempre, venivano appena raccolti, messi a seccare in stufa a 100°. Le determinazioni di pentosani diedero i risultati ohe appariscono qui sotto:

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	sera	mattina	sera	mattina	sera	mattina
1	2,6100	2,2046	0,1750	0,1188	6,12	4,99
2	1,3800	1.3396	0,0944	0,0854	6,41	6,03
3	1.9650	1,7380	0,1060	0,0930	5,04	5,02
4	2,6734	2,4086	0,1102	0,1116	3,83	4,28
5	1,7236	1,4480	0,0612	0,0828	3,43	5,43
6	2,1242	2,3932	0,0892	0,1000	3.95	3,91
7	2,1734	2.0602	0,0486	0,0944	2,23	4,30
8	2,3900	2,1170	0,1138	0,0914	4,43	4,05
9	2,4388	2,2200	0,1122	8,1042	4,26	4,37
10	2,7034	2,4908	0,1256	0,1498	4,30	5,50
11	2,4672	2,3134	0,1200	0,1490	4,49	5,92
12	2,3402	2,2258	0,1000	0,1087	4,00	4,57
13 [1]	2,3818	2,0052	0,1096	0.1044	4,28	4,89

Si vede, nel precedente specchietto, che la quantità di pentosani in poche prove (3, 6 e 9) si è mantenuta pressocchè costante durante la notte; in altre poche (1, 2 e 8) essa è diminuita e soltanto nella prima in modo notevole; nella maggior parte dei casi,

[1] Per questa prova si costituirono i due gruppi non colle foglie primordiali, ma colle fogholine laterali delle foglie secondarie.

invece, si sono avuti degli aumenti, alcuni dei quali (5, 7, 10 e 11) assai forti

Da tutte le esperienze surriferite non appare quindi alcuna relazione diretta tra funzione clorofilliana e pentosani i quali devono provenire da sostanze preformate nelle piante.

Abbiamo perciò studiato come varii la quantità di pentosani, fornendo alle foglie, come elemento idrocarbonato, un idrato di carbonio semplice ed impedendo contemporaneamente la funzione clorofilliana. Lo zucchero sperimentale fu il glucosio ed abbiamo operato tenendo le foglie sia alla luce in atmosfera priva di anidride carbonica, sia al buio.

Per la prima serie di esperienze si formavano due gruppi di foglie costituiti ciascuno da una delle foglioline opposte di diverse foglie secondarie. La fogliolina apicale fu sempre trascurata perchè il contenuto in pentosani di essa è differente da quello di ciascuna delle foglioline opposte; queste ultime, invece, come ci risultò da varie prove, sono perfettamente paragonabili tra loro. Nel primo gruppo veniva determinata la quantità di pentosani al momento della raccolta; le foglioline che dovevano costituire il secondo gruppo, si lasciavano attaccate al relativo picciuolo, che veniva immerso in una soluzione acquosa contenente per litro:

Glucosio	gr.	20,00
$Ca(NO_2)_2$	»	1,00
KH_2PO_4	»	0,25
$MgSO_4$	»	0,25
KCl	»	0,25
$PeCl_3$		traccio.

Le foglie immerse venivano poste sotto una campana, dove l'aria poteva circolare privata dell'anidride carbonica per mezzo di un tubo ripieno di potassa applicato ad essa; la campana poi veniva fissata con mastice sopra un piatto di vetro, dopo aver introdotto nell'interno altra potassa destinata a trattenere l'anidride carbonica emessa per respirazione. La soluzione nella quale erano immersi i picciòli, si rinnovava ogni sera, per evitare il più possibile la fermentazione del glucosio.

Per la seconda serie di esperienze, si prepararono i gruppi di oglioline nello stesso modo: il primo gruppo si analizzò al mo-

mento della raccolta, ed il secondo venne posto coi picciòli in soluzione uguale alla precedente e si pose all'oscurità completa.

La durata del soggiorno in condizione di esclusione della funzione clorofilliana variò per la prima serie, dai quattro ai sei giorni; per la seconda, fu sempre di otto giorni.

Nei due quadri seguenti sono esposti i risultati ottenuti.

PRIMA SERIE.

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo
1	3,6534	3,6250	0,2016	0,2892	5.03	7.19
2	3,1236	3,0610	0,1820	0,2830	5,31	8.31
3	2,8922	2,8626	0,1530	0,2118	4.87	6,70
4	3,2866	3,2136	0,1952	0,3382	5.38	9,74
5	2,9574	3,0880	0,0926	0:2174	2,94	6,38
6	3.2720	3.4032	0,0992	0,2000	2,84	5,34
7	2,7710	2,6656	0,1352	0,1150	4 49	4,01
8	3.3702	3,3220	0,1220	0,1982	3,35	5,43

SECONDA SERIE.

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr		Pentosani per cento	
	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo grnppo	secondo gruppo
1	2,9535	2,7114	0,1684	0,1738	5,25	5,86
2	2,3480	2,3018	0,1570	0,1606	6.15	6.39
3	3,4054	2,3344	0,1606	0,1812	4.39	7,09
4	2.9528	2,7366	0.1792	0.1846	5,54	6,13
5	3,4040	3,2208	0,1416	0,1950	3 84	5,53

Risulta che il glucosio determina un aumento nella quantità di pentosani, nella maggior parte dei casi fortissimo, nelle prove alla luce; meno notevole per quelle al buio. Soltanto in una esperienza (la settima) alla luce, si ebbe una lieve diminuzione. Ciò ci fa supporre che sia più probabile, che non l'amido e la cellulosa, ma gli idrati di carbonio più semplici, come il glucosio, concorrano prevalentemente alla formazione dei pentosani, che sarebbe poi favorita dall'azione della luce.

A conferma dei risultati surriferiti abbiamo voluto assicurarci che non si verificassero gli stessi aumenti, immergendo le foglie in una soluzione nutritiva priva di glucosio e facendole vivere per alcuni giorni alla luce, in atmosfera normale.

A tale fine abbiamo costituito i soliti due gruppi di foglie: nel primo, si determinò la quantità iniziale di pentosani; il secondo, immerso nella soluzione nutritiva simile alla precedente, ma senza glucosio, fu esposto alla luce solare ed all'aperto per quattro giorni, alla fine dei quali venne eseguita la stessa determinazione.

Le due esperienze seguenti dimostrano che pur essendosi verificati lievi aumenti, questi sono tuttavia trascurabili di fronte ai precedenti.

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo
1	1,8226	1,9790	0.1012	0,1200	5,18	5,61
2	1,7326	1,6936	0,1074	0.1126	5,77	6,20

Da ultimo abbiamo ricercato quale effetto produce, nei riguardi del contenuto in pentosani, l'esclusione della funzione clorofilliana e di qualsiasi altro alimento idrocarbonato.

A tal fine furono costituiti i due gruppi di foglie, sempre con foglioline opposte di foglie composte. Il primo gruppo fu analizzato al momento della raccolta: le foglioline del secondo furono immerse coi picciòli in una soluzione nutritiva completa, esclusivamente minerale e posta sotto una campana ove, con disposizione analoga a quella descritta precedentemente, l'assimilazione

del oarbonio era impedita. Le prove ebbero la durata di tre a cinque giorni, dopo di che, anche le foglie del secondo gruppo venivano analizzate.

Ecco i risultati di queste esperienze:

Numero	Peso secco gr.		Peco floroglucide gr.		Pentosani corrispondenti gr.		Pentosani per cento	
	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo
1	2,2898	1.8106	0,1367	0.1160	0,1259	0,1076	5,50	5,94
2	2,1196	1,8350	0,1384	0.1330	0,1275	0.1227	5,99	6,70
3	2,1960	1,7210	0,1276	0,1076	0,1180	0,1002	5,37	5 82
4	2,2776	1,8208	0,1390	0,1088	0,1280	0,1013	5,63	5.60
5	2,1734	1,7434	0,1440	0,1076	0,1324	0,1003	6,10	5,76
6	2,3886	2,1432	0,1664	0,1456	0,1522	0,1339	6,37	6.22
7	2,5866	2,2251	0,1820	0,1470	0,1660	0,1351	6,42	6,09
8	2,8328	2,5074	0,1814	0,1442	0,1655	0,1326	5,83	5,28
9	2,2310	2,0434	0,1000	0,0602	0,0935	0,0583	4.20	2,85
10	1,7704	1,6196	0,0766	0,1006	0,0728	0,0941	4,11	5,80
11	2,9822	2,2168	0,1576	0,1628	0,1445	0,1490	4,84	6,75
12	3,1414	2,2744	0,1578	0,1840	0.1446	0,1678	4,60	7,25

Per l'interpretazione esatta delle esperienze suesposte, data la diminuzione notevole di peso subita dalle foglie del secondo gruppo durante il soggiorno in atmosfera priva di anidride carbonica, non si può assegnare alcun valore alle percentuali in pentosani: ma soltanto dovrà essere preso in considerazione il confronto fra le quantità assolute di essi. Si osserva allora che in nove prove su dodici, si hanno notevoli diminuizioni nelle foglie in cui l'assimilazione del carbonio è stata impedita; in due (10 e 12), aumenti piuttosto forti; in una (11), aumento lieve.

Sembra quindi che, in generale, i pentosani possano venire utilizzati dalle piante e che forse assieme con altre funzioni, abbiamo anche quella di sostanze di riserva.

Riassumendo, apparisce dalle nostre esperienze, quanto segue:

1. Nella pianta esaminata non si osservano variazioni notevoli in pentosani durante l'attività clorofilliana.

2. Durante la notte le variazioni sono notevoli, ma incostanti avendosi talora aumenti, talora diminuzioni.

3. Quando l'alimento idrocarbonato è rappresentato esclusivamente dal glucosio, somministrato alle foglie, i pentosani aumentano di molto, specialmente alla luce.

4. Quando alle foglie è impedita la funzione clorofilliana per un tempo alquanto prolungato, i pentosani diminuiscono.

Tutto ciò ci fa supporre che gli zuccheri semplici, più che gli idrati di carbonio complessi, abbiano parte preponderante nella formazione dei pentosani e che essi possano fungere da materiale di riserva quando le piante abbiano esaurito i principii più facilmente utilizzabili.

Seconda serie.

(In collaborazione con O. Montanari).

Le prime esperienze eseguite sulle favette ebbero lo scopo di ricercare, come già era stato fatto coi fagiuoli, se esistesse qualche diretta relazione tra funzione clorofilliana e formazione di pentosani. A tale scopo, da un certo numero di foglie, veniva tolto, di buon mattino, un fogliolina laterale. Le foglioline, riunite, si ponevano a seccare in stufa di Gay-Lussac a 100°. La sera dello stesso giorno, si raccoglievano le foglioline opposte che si ponevano. esse pure, a seccare a 100°. Nei due gruppi così formati, che per altre esperienze eseguite riteniamo confrontabili, venivano poi determinati i pentosani.

Una seconda serie di esperienze si eseguì, invece, formando un gruppo di foglioline la sera e raccogliendo le foglioline opposte, il mattino successivo; ciò per osservare le trasformazioni eventuali durante la notte.

Nei due specchienti seguenti, sono esposti i risultati ottenuti:

Prima serie.

Numero d' ordine	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani corrispondenti gr.		Pentosani per cento	
	mattina	sera	mattina	sera	mattina	sera	mattina	sera
1	2,0544	2,3248	0,1250	0,1452	0,1156	0,1334	5,62	5,73
2	1,7656	2,0894	0,1114	e,1148	0,1035	0,1065	5,86	5,09
3	1,6466	1,9872	0,1142	0.1280	0,1060	0,1138	6,43	5,73
4	1,5602	1,8248	0,1258	0,1210	0,1164	0,1120	7,45	6,13
5	1,7206	2.1562	0,1234	0,1354	0,1141	0,1247	6,63	5,78
6	1,6484	1,9420	0,1240	0,1210	0,1120	0,1120	6,96	5,76

Seconda serie.

Numero d' ordiue	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani corrispondenti gr.		Pentosani per cento	
	sera	mattina	sera	mattina	sera	mattina	sera	mattina
1	2,3749	2,1738	0,1674	0,1654	0,1531	0,1513	6,44	6,96
2	2,0000	1,7932	0,1302	0.1236	0,1202	0,1188	6,01	6,57
3	1,6764	1,5412	0,1254	0,1114	0,1159	0,1035	6,85	6,72
4	1,6732	1,5432	0,1210	0,1162	0,1120	0,1077	6,69	6,97
5	1,9972	1,8120	0,1380	0,1402	0,1271	0,1289	6,42	7,11
6	1,7808	1,6910	0,1280	0,1276	0,1183	0,1179	6,64	6,97
7	1,8898	1,5648	0,0970	0,0826	0,0908	0,0781	4,80	4,99

Dall'esame dei risultati della prima serie si osserva ohe le percentuali dei pentosani sono inferiori nelle foglie raccolte la sera che in quelle del mattino; la quantità assoluta invece, è, alcuni casi (2, 4, 6) pressochè uguale; negli altri (1, 3, 5) alquanto inferiore nelle foglie raccolte la sera, che in quelle del mattino.

Dalle esperienze della seconda serie apparisce che le percentuali in pentosani sono pressochè uguali tanto nelle foglie della

sera, come in quelle del mattino; mentre le quantità assolute sono, in generale, inferiori nelle foglie raccolte al mattino in confronto delle corrispondenti della sera precedente.

Risulterebbe dunque, da queste prime esperienze, in via assoluta. una lieve tendenza all'aumento in pentosani durante le ore di insolazione, e viceversa una tendenza alla diminuzione, durante la notte. Il numero delle prove eseguite e la piccola entità delle variazioni, non sono però sufficienti per la deduzione di conclusioni definitive.

Abbiamo in seguito ricercato l'effetto prodotto dall'immersione delle foglie in soluzioni zuccherine. Nelle esperienze coi fagiuoli era stato osservato, come già si disse, che ponendo le foglie in soluzioni nutritive contenenti il 2 per cento di glucosio ed in condizioni che la funzione clorofilliana fosse esclusa, i pentosani aumentanavano notevolmente. Le prove furono ripetute sulle favette. A tale scopo si formavano colle norme già descritte due gruppi di fogliolina: l'uno serviva per determinare la quantità iniziale di pentosani; le fogliolina del secondo gruppo si immergevano coi piccioli in una soluzione acquosa contenente per litro, oltre al glucosio:

Nitrato di calcio	gr. 1,00
Fosfato monopotassico	» 0,25
Solfato di magnesio	» 0,25
Cloruro di potassio.	» 0,25
Cloruro ferrico	traccio

Le fogliolina immerse venivano poste sotto una campana dove si faceva circolare l'aria spogliata dell'anidride carbonica per mezzo di un tubo ripieno di potassa; altra potassa. nell'interno aveva lo scopo di trattenere l'anidride carbonica proveniente dalla respirazione: la campana veniva poi fissata con mastice sopra un piatto di vetro ed il tutto esposto alla luce solare per la durata, nel maggior numero delle prove, di quattro giorni. La soluzione in cui le foglie erano immerse, si rinnovava ogni sera. Furono adoperate quantità variabili di glucosio (2, 4 e 6 per cento); ciò perchè le esperienze eseguite con soluzione al due per cento di zucchero, diedero, a differenza di quanto era avvenuto coi fagiuoli, risultato negativo essendosi ottenuto, in luogo dei previsti aumenti, delle notevoli diminuzioni nella quantità assoluta di pentosani. Migliori furono i risultati colle soluzioni zuccherine al 4 per cento che determinarono aumenti nella maggior parte dei casi; risultati co-

stanti, però, con aumenti considerevoli, si ebbero soltanto colle soluzioni di glucosio al 6 per cento.

Il quadro seguente illustra quanto abbiamo testè esposto.

Numero d' ordine	Percentuale del glucosio	Peso secco gr		Peso floroglucide gr.		Pentosani corrisp. gr.		Pentosani per cento	
		1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo
1	2	1,6900	1,3900	0,1062	0,0858	0,0989	0,0811	5,85	5,83
2	2	1.5088	1,1888	0,1076	0,0886	0,1003	0,0817	6,64	7,02
3	2	1,3996	1,2950	0,1050	0,0838	0,0979	0,0792	6,92	6.12
4	2	1,4520	1,2880	0,0932	0,0886	0,0875	0,0835	6.03	6,48
5	2	1,4826	1,3242	0,0820	0,0754	0,0776	0,0717	5,23	5,49
6	2	1,6988	1,5140	0,0966	0.0982	0.0904	0,0918	5,32	6,07
7	2	1,5112	1,4814	0,0992	0,0954	0,0927	0,0894	6,14	6,03
8	4	1,6564	1.6264	0,1022	0,1202	0.0954	0,1112	5,75	6,83
9	4	1,6118	1.5450	0,1014	0,1070	0,0947	0,0997	5,87	6,45
10	4	1,1978	1,1276	0,0778	0,0660	0,0739	0,0634	6,16	5,62
11	4	1,1446	1,0524	0,0758	0,0674	0,0724	0,0646	6,29	6,13
12	4	1,1328	1,0620	0,0644	0,0740	0,0620	0,0706	5,47	6,64
13	4	1,1120	1,0934	0.0612	0,0780	0.0591	0,0740	5,31	6,76
14	4	1,3344	1,3170	0,0814	0.0806	0,0770	0,0763	5,77	5,79
15	4	1.2584	1,2454	0,0792	0,0816	0,0750	0,0772	5,95	6,11
16	6	1,3328	1,4016	0,0696	0,0900	0,0666	0,0847	5,00	6.04
17	6	1,3560	1,3600	0,0800	0,0830	0,0758	0,0785	5,59	5,77
18	6	1,2748	1,3000	0,0642	0,0782	0,0618	0,0741	4,84	5,70
19	6	1,3042	1,3144	0,0622	0,0874	0.0600	0,0824	4,60	6,27
20	6	1,4344	1,3672	0,0902	0,1002	0,0848	0,0036	5,91	6,84
21	6	1,2832	1,3412	0,0722	0,1028	0,0689	0,0961	5,36	7,16
22	6	1,2552	1,2332	0,0850	0,1036	0,0803	0,0967	6,40	7,84
23	6	1,3696	1,3106	0,0942	0,1036	0,0834	0,0967	6,45	7,38

Oltre che col glucosio, abbiamo eseguito alcune prove ool fruttosio e col saccarosio a differenti concentrazioni, per studiare il comportamento anche di questi zuccheri. Si ottennero i seguenti risultati:

Numero d' ordine	Natuja e concentrazione dello zucchefo	Peso secco gr.		Peso floroglu-cidc gr.		Pentosani corrisp. gr.		Pentosant per ceuto	
		1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo
1	Fruttosio 2 °/o	1,5496	1,4646	0,0866	0.0958	0,0817	0,0898	5,27	6,13
2	» 2 »	1,4416	1,4178	0,0970	0,0990	0,0908	0,0926	6,36	6,53
3	» 3 »	1,0834	1,0230	0,0586	0,0642	0,0551	0,0618	5,08	6,04
4	» 3 »	1,0538	1,0044	0,0584	0,0633	0,0567	0,0616	5,38	6,13
5	Saccarosio 4 »	1,3342	1,2632	0,0712	0,0964	0,0680	0,0902	5,08	7,14
6	» 4 »	1,2958	1,2242	0,0688	0,0868	0,0660	0,0820	5,09	6,69
7	» 4 »	1,1058	1,0824	0,0768	0,0800	0,0730	0,0758	6,69	7,00
8	» 4 »	1,0208	0.9652	0,0536	0,0570	0,0524	0,0555	5,13	5,75
9	» 6 »	2,0212	2,0002	0,1248	0,1586	0,1155	0,1453	5,71	7,26
10	» 6 »	1,8038	1,7892	0,1030	0,1368	0,0962	0,1261	5,33	7,04
11	» 6 »	1,0472	1,0356	0,0644	0,0760	0,0620	0,0722	5,92	6,97
12	» 6 »	1,0976	1,1290	0,0638	0,0800	0,0616	0,0758	5,61	6,71
13	» 6 »	0,9856	1,0724	0,0594	0,0780	0,0576	0,0740	5,84	6,90
14	» 6 »	0,9272	1,0044	0,0570	0,0784	0,0555	0,0743	5,98	7,39

Si osserva dunque che il fruttusio ed il saccarosio si comportano analogamente al glucosio, e che gli aumenti più forti in pentosani sono determinati dalle soluzioni più concentrate.

Abbiamo ricercato, da ultimo, quali variazioni avvenissero nel contenuto in pentosani faoendo vivere le foglie in ambiente privo di anidride carbonica e di qualsiasi alimento idrocarbonato. A questo scopo, furono costituiti i due soliti gruppi di fogliolinе opposte: in quelle del primo gruppo venne determinata la quan-

tità iniziale di pentosani; quelle del secondo si immersero coi piccioli in una soluzione nutritiva esclusivamente minerale e si introdussero sotto una campana, dove, colla disposizione precedentemente descritta. l'aria potesse circolare privata dell'anidride carbonica. Le foglie, in queste condizioni, vennero esposte per quattro giorni alla luce solare. Le prove eseguite, che esponiamo qui sotto, dimostrano, che in queste condizioni, la quantità assoluta di pentosani diminuisce considerevolmente. Alle percentuali non si può assegnare valore, a causa della diminuzione di peso subìta dalle foglie.

Numero d'ordine	Peso secco gr.		Peso floroglucide gc.		Pentosani corrisp. gr.		Pentosani per cento	
	1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo
1	1,2518	1,0636	0,0812	0,0752	0,0769	0,0715	6,13	6,72
2	1,3624	1,1846	0.0776	0,0856	0,0827	0,0808	6,06	6,82
3	1,3020	1,1726	0,1040	0,0832	0,0971	0,0786	7,45	6,70
4	1,2832	1,1556	0,1016	0,0860	0,0949	0,0812	7,47	7,02

Altrettanto avviene se si impedisce la funzione clorofilliana ponendo le foglie del secondo gruppo nella stessa soluzione nutritiva, al buio. Le esperienze che qui esponiamo ebbero esse pure la durata di 4 giorni.

Numero d' ordine	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani gr.		Pentosani per cento	
	1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo
1	1,3108	1,1816	0,0946	0,0830	0,0888	0,0785	6,77	6,60
2	1,3122	1,1348	0,0954	0,0800	0,0894	0,0758	6,81	6,68
3	1.1946	0,9732	0,0738	0,0608	0,0705	0,0589	5,90	6,05
4	1,0704	0,8958	0,0668	0,0510	0,0642	0,0501	5,98	5,59
5	1,0508	0 9296	0,0700	0,0588	0,0670	0,0572	6,37	6,15
6	1,0504	0,9356	0,0694	0,0602	0,0664	0,0582	6,32	6,29

Le foglie si mantennero sempre in ottime condizioni quindi le diminuzioni osservate tanto nel primo che nel secondo caso. non sono da attribuirsi ad azioni microbiche.

Riassumendo, apparisce da queste esperienze che:

1) Nella pianta esaminata si osserva una tendenza all'aumento nella quantità assoluta di pentosani, durante il giorno ed alla diminuzione, durante la notte.

2) Gli zuccheri somministrati alle foglie determinano notevoli aumenti nella quantità dei pentosani.

3) L'esclusione della funzione clorofilliana e l'assenza di alimenti idrocarbonati determinano diminuzioni nel contenuto in pentosani.

Anche nella pianta ora studiata sembra quindi probabile che i pentosani prendano origine dagli zuccheri e che, fra altre funzioni, abbiano anche quella di materiale di riserva

Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria della R. Università di Bologna.

Localizzazione e distribuzione dell'essenza nel Bupleurum fruticosum (Linn.).

Nota I di L. FRANCESCONI ed E SERNAGIOTTO.

(Giunta il 16 marzo 1911).

Nell'intraprendere lo studio chimico dell'essenza del « Bupleurum fruticosum (Linn.), ritenemmo utile vedere simultaneamente come l'essenza stessa sia distribuita nella pianta stessa e quali siano gli organi nei quali si forma, quali quelli destinati alla sua circolazione ed alla sua conservazione, nella speranza che lo studio botanico e microscopico della pianta ci permettesse di affrontare con maggiori cognizioni il problema importante della genesi e del l'ufficio dell'essenza nella pianta.

Il « *Bupleurum fruticosum* » (Linn.) (Ombrellifere, Ortosperna) è pianta a foglie coriacee; oblungo lanceolate, od oblunghe, uninervie, attenuate alla base, sessili, ombrelli da 6 a 24 raggi, involucro ed involucretti a foglie allungate, decidue, frutto oblungo, liscio, con costole acutamente carenate, e vallecole con una vitta.

È un frutice da 1 a 2 metri, con rami alterni, eretto, con corteccia cenerognola sul tronco, rossastra nei rami. Foglie oblungo lanceolate, minori alla base dei ramoscelli, alcune obovate, tutte attenuate alla base, sparse, perennanti, acute, leggermente mucronate, raramente un poco ottuse o mutiche col margine intero, subcartilaginee, superficie lucente, verde, la parte inferiore glauco pallida, leggermente penninervie e reticolato-venose, colla nervatura mediana prominente.

Le ombrelle terminali sono preduncolate, convesse, coi raggi cilindrici od angolati. Involucri con 4 a 6 foglioline, oblunghe, raramente ovate, trinervie, acute od ottuse, più brevi assai dell'ombrella, riflesse e poi caduche.

Le ombrellette da 8 a 16 fiori, alcune, casualmente, da uni a quadriflore.

Foglioline degli involucretti circa cinque, oblunghe, o lanceolate, un poco più brevi dell'ombrella, glabre; nelle forme coltivate a volte pubescenti.

Il fiore è giallo, a calice a margine quasi mancante; i petali sono ovali a subrotondi, interi strettamente involuti, la lacinietta larga, ottusa.

Gli stami sono cinque. ad antera arrotondata, l'ovario infero, con due piccoli stili. Il frutto è oblungo, globoso, didimo, un po' compresso ai lati, composto di due achenii applicati l'uno contro l'altro. mediante un carpoforo bipartito. Si usano da taluni per condimento, e furono un tempo consigliati contro le punture degli insetti velenosi.

Localizzazione dell'essenza.

Foglie (Fig. 1) — Furono esaminate le foglie prese da piante in pieno sviluppo, in diverse epoche dell'anno, cioè foglie tolte da rami lignificati, foglie di rami verdi e dei germogli appena spuntati. e si notò che la localizzazione dell'essenza non varia grandemente coll'età, mentre invece ne varia assai la quantità. Tanto più le foglie sono giovani, tanta più ne contengono.

La struttura anatomica del nomofillo del Bupleurum f. è veramente tipica data la regolarità con cui sono mantenuti i tessuti. con le loro caratteristiche differenze.

La foglia è completamente ricoperta da una spessa epidermide, che è formata da una sola assise di cellule. Nella pagina superiore della foglia. la membrana delle cellule, è molto spessa nella parte esterna, e ricoperta da una ben distinta cutina. Nella pagina inferiore, la membrana ha un minore spessore. Tutte le cellule dell'epidermide contengono in notevolissima quantità l'olio essenziale, che si può vedere abbastanza distintamente anche nelle sezioni fatte in verde e senza alcuna colorazione. Nelle sezioni trattate colla soluzione di tetrossido di osmio, questo precipitando in presenza di essenza osmio metallico, lascia vedere come l'essenza sia quasi emulsionata con procloplasma o col contenuto cellulare qualsiasi che si trova in questi elementi istologici, ed infatti a forte ingrandimento appaiono come delle piccole goccioline, molto minute.

FIG. 1.

FIG. 2.

Immediatamente sotto l'epidermide superiore, avvi il parenchima a palizzata, formato da uno strato di cellule allungate, cui spesso si sovrappone un altro stato di cellule eguali, ma un poco più corte.

Specialmente la prima assise cellulare e con maggior intensità nelle foglie giovanissime, reagisce fortemente coi rispettivi specifici delle essenze.

Il secondo strato reagisce molto meno intensamente, nelle foglie mature non reagisce quasi mai. In questo secondo strato l'es-

senza para distribuita lungo le pareti o negli spazi intercellulari.

Sottostante al palizzata, si trova un parenchima lasso, spugnoso, formato da elementi irregolari, lascianti fra loro delle cavità In questo tessuto, che più che la funzione assimilatrice ha quella di attivare lo scambio dei gas tra la pianta e l'ambiente, non si trova che eccezionalmente l'essenza.

Il sistema vascolare consta di una schistostela centrale, tanto grossa da spostare gli altri tessuti e sollevare l'epidermide inferiore e la superiore. Essa è circondata da una guaina collenchimatica, a cellule di piccole dimensioni e con grandi vasi a sezione circolare.

Da questa nervatura centrale, partono delle nervature laterali, secondarie piuttosto piccole, che si dirigono al margine del lembo, pur ramificandosi e dividendosi in altre più piccole che si intrecciano e si anastomizzano, costituendo un fitto reticolo.

Nel mesofillo, in corrispondenza della schistostela centrale, mancando i tessuti verdi, quindi l'essenza, che però si trova nel fascio fibrovascolare in cellule e vasi sparsi irregolarmente, in predominanza nella regione floematica, ove circolano le linfe elaborate dalla pianta.

Nelle nervature secondarie, che sono le vere colletrici, l'essenza è molto abbondante. I vasi contenenti l'essenza, si portano sotto l'epidermide, senza però sboccare all'esterno. Appaiono specialmente ricchi di essenza dei grandi vasi, abbinati, di cui uno, il più ricco, decorre in mezzo al palizzata, mentre l'altro passa nel tessuto lasso. Questi vasi, che fanno parte delle nervature secondarie e delle terziarie, sono circondati da una guaina di piccole cellule, ricchissime di essenza, che è contenuta in grosse gocciole, che spesso riempiono completamente la cavità cellulare. Da queste passano nei vasi, disponendosi o come gocciole grosse sulle pareti, oppure riempiendo completamente il vaso stesso.

I vasi sunnominati sono per lo più a membrana cellulosica, munita di netti ispessimenti centripeti o, per la massima parte dei casi, centrifughi.

Essi decorrono per tratti rettilinei regolari.

L'epidermide manca di tricomi, sebbene quella inferiore sia granulosa.

Gli stomi mancano per lo più di essenza.

Come si disse, grandissima copia di questa si trova in quasi tutte le cellule verdi delle foglioline tenere che avvolgono la sommità dei germogli.

Picciuolo — Il picciuolo brevissimo, appena accennato, dato che le foglie sono sessili, ha un tessuto fondamentale tra il collenchimatico e lo sclerenchimatico; la sua sezione è seilunare, convesso in basso.

In questo tessuto fondamentale sono immersi da 5 a 7 fasci fibrovascolari, col floema in basso, che vanno riunendosi in una schistostele quando entrano nel mesofillo. L'epidermide è maggior mente ispessita nella parte inferiore, dove ha pure due assise di cellule. In queste, anche per osservazione diretta, si nota una grande quantità di essernza. L'essenza si trova poi in quasi tutti i fasci fibro-vascolari. Nel picciuolo delle foglioline apicali, essa occupa pure molte cellule del tessuto fondamentale, il quale ha le membrane meno ispessite.

FIG. 3. FIG. 4.

Caule (Fig. 2, 3, 4, 5) — Il Caule, cilindrico, di struttura normalissima, contiene una grande quantità di essenza, specialmente quando è in struttura primaria, nel primo anno di vita. Questa si trova allora specialmente nelle cellule epidermiche, dove dà un'intensità di reazione simile a quella presentata dell'epidermide fogliare, inoltre si trova nelle cellule verdi subepidermiche del cilindro corticale, mentre manca quasi completamente nel cilindro centrale. Nella re-

gione vascolare si notano dei vasi abbastanza grandi, di struttura analoga a quelli delle foglie, circondati cioè da piccole cellule, che contengono l'essenza, che poi passa nel vaso, il quale spesso è pieno. Questi vasi decorrono secondo l'asse della pianta, presentando poi dei marcati ispessimenti nella membrana, per lo più centrifughi.

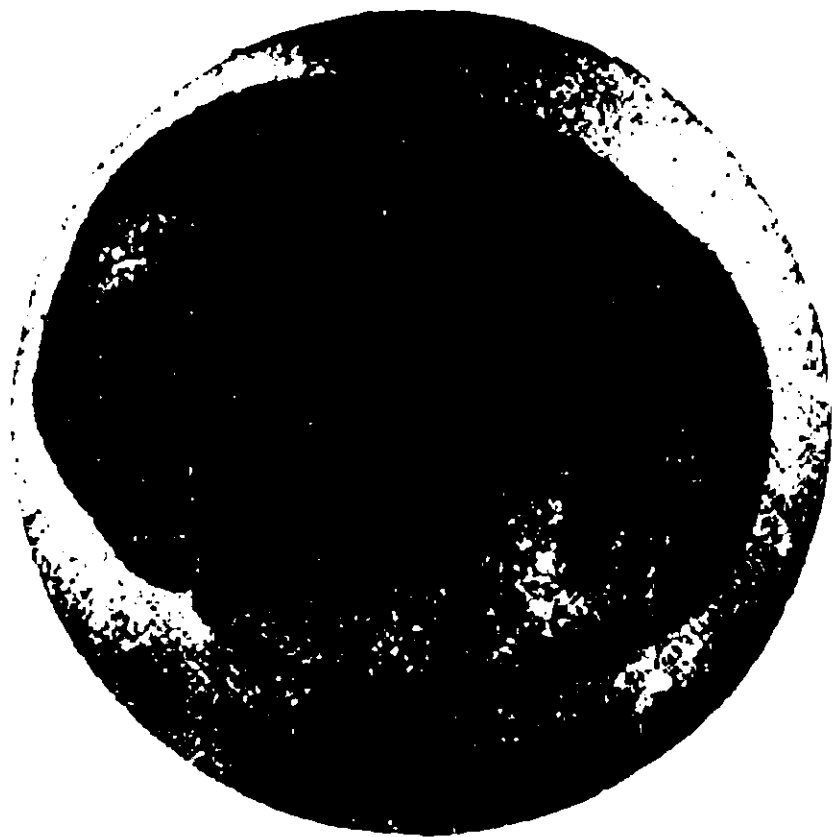
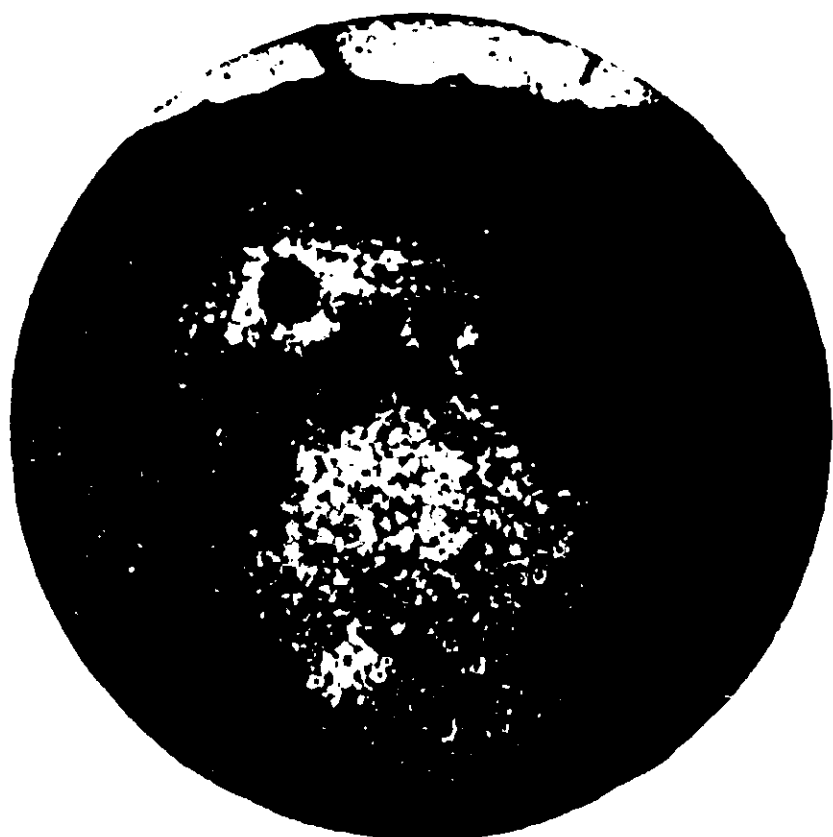



FIG. 5. FIG. 6.

Interessante è l'osservazione dell'apice vegetativo di un caule molto giovane, in cui la reaziono è presentata da quasi tutte le cellule; nella regione dei nodi poi l'essenza si porta in forte quantità dalla parte da cui dovrà uscire il nuovo rametto od il piccolo picciuolo fogliare.

I vasi del caule non sono così separati e distinti come quelli delle foglie.

Radice (Fig. 6) — La radice della pianta contiene ancora essenza, ma in non grande quantità. Essa manca nella reazione epidermica, ed è localizzata nei fasci vascolari, che presentano una struttura analoga a quelli caulinari.

L'endodermide ne è sprovvista, mentre poi si trova nel cilindro centrale, ove sono pure cellule ricchissime di amido e di materiali di riserva.

L'essenza qui si dispone in piccole cellule e vasi, specialmente lungo i raggi midollari che si delineano nel cilindro centrale.

Fiore — Lo stigma del fiore è breve, espanso e contiene una

grande quantità di essenza nella parte superficiale, mentre questa manca nell'interno.

L'ovario in via di sviluppo, dopo la fecondazione, ha una epidermide esterna ben sviluppata con membrana ispessita e cutinizzata. Le cellule epidermiche contengono l'essenza in quantità notevolissima (Fig. 7).

Quando l'ovario è sviluppato, in corrispondenza delle vallecole che solcano la superficie del frutto in maturazione, si trovano delle larghe vitte, o canali resiniferi, uno per vallecola, mentre dalla parte più larga del seme stesso, che è quella che sta attaccata al carpoforo, si trova l'embrio ne, in mezzo ad altre due vitte. Queste, quando l'ovario è immaturo, ed il seme ha appena cominciato il suo sviluppo, hanno una sezione circolare, che poi viene compressa ad elissi molto schiacciata dall'accrescersi dell'alburno durante la maturazione (Fig. 8).

Fig. 7.

Fig. 8.

L'embrione, che, come si disse, è sul lato per il quale il seme si attacca al suo sostegno, contiene una piccola quantità di essenza.

Questa però manca fra le cellule amilifere dell'alburno. Le vitte a maturazione contengono dapprima l'essenza, poi una sostanza di aspetto ceroso, gialla, simile nei caratteri esterni al prodotto che lascia l'essenza stessa se lasciata all'aria ed alla luce per molto tempo.

L'esocarpio però contiene una forte quantità di essenza, che dà al seme un odore aromatico molto forte, onde fu persino usato

come condimento, analogamente a quanto si fa coi semi del finocchio.

Tecnica microscopica seguita nelle preparazioni....

Osservazione diretta — L'osservazione diretta delle sezioni fatte in verde permette di vedere l'essenza qualora ve ne sia molta nell'organo esaminato. Essa ha l'aspetto di gocciole rifrangenti, giallastre. Se si trattano alcune sezioni con un solvente dell'essenza come alcool, etere, benzol, cloroformio, ecc., questa si scioglie, e dall'esame comparativo delle sezioni lavate e delle integre si può distinguere abbastanza agevolmente la localizzazione dell'essenza.

L'acqua produce nelle goccioline di olio essenziale un leggero intorbidamento. Questo metodo si presta abbastanza bene nel caso nostro, in cui non era presente alcun olio grasso, perchè in questo caso non si sarebbe distinto quale fosse l'olio grasso e quale l'essenziale.

Acido osmico ([1]) — L'acido osmico è il reattivo più usato e da maggior tempo nella ricerca microchimica degli olii essenziali. Esso più propriamente è una soluzione del tetrossido di osmio — OsO_4.

Il tetrossido di osmio viene ridotto ad osmio metallico, nero finemente suddiviso, dall'olio essenziale, come si può agevolmente vedere mettendo in una provetta una gocciola di essenza con un poco di acido osmico. Questo precipita come una minutissima polvere nera, formata da osmio.

Questa reazione però è data dagli olii grassi ad acido non saturo, dai tannini e dai protoplasma vivente.

Si può tuttavia, usando una soluzione di tetrossido di osmio più diluita ([1]) al $^1/_2$ $^0/_0$, e facendo agir solo per pochi minuti sulla sezione questa soluzione, indi lavando con cura la sezione stessa a grand'acqua; evitare la colorazione data dal protoplasma vivente.

Se si fa agire l'acido osmico in queste condizioni sopra delle sezioni lavate con un solvente dell'assenza, non si ha più colorazione.

Sudan III. (*Amido-azo-benzene-azo-β-naftolo*). — Questo reattivo fu nel 1898 introdotto in istologia vegetale da Buscaglioni.

([1]) Charabot et Gatin — Le parfum chez la plante, p. 156.

E' una sostanza colorante artificiale, che si scioglie negli olii grassi ed essenziali, da cui poi non si può più separare. Essa colora anche le resine, la outina e la suberina. Si usa in soluzione aloolica acquosa al $^1/_2$ $^0/_0$.

Con questo non si differenziano le gocciole di essenza, ma si colora vivamente il contenuto citoplasmatico delle cellule a essenza.

Reattivo di Mesnard. — Col reattivo di Mesnard si distinguono gli olii essenziali dagli olii grassi e dai tannini.

Si trattano le sezioni sottili col reattivo Praemer, che ha la seguente composizione:

Soluzione satura di tungstato di sodio	cmc.	1
» » » acetato di sodio	»	2
Aoqua distillata	»	10

I tannini vengono precipitati in giallo fulvo. Le sezioni così trattate, si lavano a grand'acqua, e si espongono ai vapori di acido cloridrico in una piccola eamera umida, composta di piccolo anello di vetro attaccato sopra ad una lastrina portaoggetti e con una lastrina coprioggetti che fa da coperchio. Quasi immediatamente le essenze appaiono come dei globetti sferici, dall'aspetto oleose e oolorate in giallo. spesso con riflessi verdastri.

Questa reazione, molto netta, dura poco, ed in capo a cinque minuti sparisce.

E' utile fare pure sopra alcune sezioni le solite reazioni microchimiche ohe possono servire per una più netta distinzione dei tessuti e dei contenuti cellulari.

Cagliari, Istituto di Chimica Generale dell'Università, febbraio 1911.

(¹) Dott. Blondel.

Sul significato delle mucillagini nella germinazione dei semi

Nota di C. RAVENNA e M. ZAMORANI.

(Giunta il 27 febbraio 1911).

Mentre eravamo occupati in una ricerca, sull'acido cianidrico nei semi di lino, abbiamo avuto occasione di osservare che in essi la germinazione si compie meno regolarmente, qualora si pongano, prima della semina, a rigonfiare nell'acqua, tenendoveli immersi per alcune ore. Noi abbiamo attribuito questo fatto, che non notammo mai con altri semi, alla perdita della mucillagine la quale, passando in soluzione nell'acqua, impoverisce il seme di questo principio che vi è normalmente contenuto in considerevole quantità. Abbiamo perciò voluto ricercare quale significato avesse questa sostanza nella germinazione dei semi di lino.

Alle mucillagini, gli autori attribuiscono l'ufficio di regolatrici dei movimenti dell'acqua nelle piante, di difesa contro i parassiti, di consolidazione dei semi, e per alcune di esse, forse anche la funzione di materiale di riserva [1]. Le nostre esperienze starebbero a provare che, almeno nei semi di lino, tali sostanze prendono parte alla nutrizione delle giovani piante nel periodo iniziale di vita attiva.

Le prime esperienze da noi eseguite ebbero lo scopo di vedere quali differenze vi fossero, in sostanza secca ed in ceneri, fra i germogli dei semi privati della mucillagine e di quelli normali. Per togliere dai semi la mucillagine, se non completamente, almeno in gran parte, essi si tenevano immersi per tre o quattro ore nell'acqua distillata; trascorso tale periodo di tempo, il liquido si decantava e si versava sui semi nuova acqua. L'operazione si ripeteva ancora alcune volte.

Un certo numero di semi così trattati si pose quindi a germinare in sabbia silicea pura e contemporaneamente si mise a germinare, nelle stesse condizioni, un ugual numero di semi che non avevano subito alcun trattamento. Dopo un periodo germinativo

[1] Nedelmann, Berichte bot. Ges., 7, 248 (1889); Tschirch, Angew. Pflanzenanat. (1899), pag. 193; Lindinger, Beihefte bot. Cent., 14, 33 (1903); Schröder, Biolog. Centralblatt, 23, 457 (1903); Czapek, Biochemie der Pflanzen' vol. I, pp. 325 e 582.

di 10 giorni (dal 22 aprile al 2 maggio), i germogli furono lavati, seccati in stufa di Gay-Lussac a 100°, quindi inceneriti.

Si ottennero i seguenti risultati:

SEMI	Numero dei semi	Numero dei semi germinati	Sostan. secca	Ceneri
			gr.	gr.
Normali	262 pari a gr. 2,5	255 pari a 97,32%	1,5456	0,1766
Privati della mucilagine	262	194 » 74,02 »	0,8030	0,0706

Si osserva che nei semi privati della mucillagine, il potere germinativo è notevolmente abbassato ed inoltre che in essi, la sostanza secca e le ceneri, che vennero determinate sulla totalità dei semi (germinati e non germinati) è assai inferiore in confronto dei dati riferentisi ai semi normali. Anche durante lo sviluppo, apparve ben evidente il maggior rigoglio dei semi normali rispetto a quelli provenienti dai semi demucilaginati.

Per studiare la funzione biologica della sostanza in questione, il nostro piano fu di analizzare la mucillagine dei semi di lino e di eseguire esperienze comparative di germinazione su semi normali e su semi demucillaginati con e senza aggiunta nel mezzo (sabbia silicea), sotto forma di sali minerali e di zucchero, degli elementi che colla mucillagine erano stati sottratti.

La mucillagine fu estratta, per l'analisi, nel modo già descritto. da un chilogrammo di semi. La soluzione ottenuta fu svaporata a secco, quindi incenerita. Si ottennero gr. 3,0420 di cenere contenente in grammi:

K 0,84 Na 0,20 Ca 0,31 Mg 0,12 Fe traccie

PO_4 0,046 SO_4 0,19 SiO_4 0,12 Cl 0,026

Per le prove di germinazione in presenza di sostanze minerali, fu preparata una soluzione acquosa contenente tutti gli elementi rivelati dalla precedente analisi e della seguente composizione:

Acqua	gr.	1000
Nitrato di potassio	»	1,0
Cloruro di sodio	»	0,3
Solfato di magnesio	»	0,3
Fosfato acido di calcio . . .	»	0,8
Cloruro ferrico		traccie

Le esperienze comparative di germinazione furono disposte secondo il seguente schema:

1) semi normali;

2) semi privati della mucillagine;

3) semi privati della mucillagine, con aggiunta della soluzione minerale;

4) semi privati della mucillagine, con aggiunta della soluzione minerale e di zucchero.

Si adoperò in ciascuna prova un numero di semi (223) corrispondenti a gr. 2.5 di semi normali.

Nel dubbio che il trattamento con acqua per l'asportazione della mucillagine potesse influire sfavorevolmente sulla germinabilità, abbiamo, a maggior rigore, immersi nell'acqua anche i semi che dovevano servire come testimoni, lasciandoveli per la stessa durata di tempo in cui si compiva la detta operazione negli altri semi; colla differenza però, che l'acqua che aveva tenuto in digestione i semi testimoni, veniva versata su semi stessi, tosto che questi erano posti nel germinatolo: di modo che la mucillagine rimaneva in contatto con esssi.

Il volume della soluzione minerale adoperata fu, per ogni prova, di cc. 5, corrispondenti, per i cationi, presso a poco alla quantità contenuta nelle ceneri dei gr. 2,5 di semi; per gli anioni, la quantità somministrata è, invece superiore. Lo zucchero fu fornito nella quantità di gr. 0,25 per ogni prova.

Per ciascuna esperienza si fecero varie prove a diversi periodi germinativi, parte alla luce solare, parte alla semioscurità. I germogli venivano poi pesati allo stato fresco, quindi seccati e inceneriti.

Nei quadri seguenti esponiamo i risultati ottenuti:

Esperienze alla luce.

Numero d'ordine	Data iniziale	Data finale	SEMI (per ogni prova in numero di 223)	Numero dei semi germinati	Peso di 100 piante completamente sviluppate	Sostanza verde	Sostanza secca	Ceneri
					gr.	gr.		gr.
1	23/6	4/7	Normali	213 pari a 95,52%	7,8	12,2	—	0,1823
			Privati della mucilagine	196 » 87,89 »	5,5	7,3	—	0,1271
			Privati della mucilagine+soluz. minerale	209 » 93,72 »	7,4	9,8	—	0,1720
			Privati della mucilagine+soluz. minerale+zucchero	—	7,6	—	—	—
							gr.	
2	23/6	12/7	Normali	214 » 95,96 »	10,1	14,0	1,7570	0,2104
			Privati della mucilagine	198 » 88,79 »	7,6	10,9	1,0568	0,0960
			Privati della mucilagine+soluz. minerale	211 » 94,62 »	8,8	12,6	1,6262	0,1994
			Privati della mucilagine+soluz. minerale+zucchero	—	8,8	—	—	—
3	23/6	18/7	Normali	215 » 96,41 »	11,0	16,0	1,5938	0,1360
			Privati della mucilagine	205 » 91,93 »	7,0	9,0	1,1624	0,1148
			Privati della mucilagine+soluz. minerale	—	10,4	—	—	—
			Privati della mucilagine+soluz. minerale+zucchero	208 » 93,27 »	0,4	12,6	1,4646	0,1312
4	14/7	25/7	Normali	217 » 97,31 »	8,4	20,4	1,5630	0,1290
			Privati della mucilagine	199 » 89,24 »	6,1	16,4	1,2574	0,0861
			Privati della mucilagine+soluz. minerale+zucchero	218 » 97,76 »	9,1	20,0	1,6342	0,1310

Esperienze alla semioscurità.

Numero d'ordine	Data iniziale	Data finale	SEMI (per ogni prova in numero di 223)	Numero dei semi germinati	Peso di 100 piante completamente svilupp.	Sostanza verde	Sostanza secca	Ceneri
					gr.	gr.	gr.	gr.
1	23/6	4/7	Normali	220 pari a 98,65%	9,6	16,6	1,6052	0,1522
			Privati della mucilagine	203 » 91,03 »	7,1	11,3	1,2300	0,0970
			Privati della mucilagine+soluz. minerale	213 » 95,52 »	9,1	16,4	1,4050	0,1136
			Privati della mucilagine+soluz. minerale+zucchero .	202 » 90,58 »	9,7	15,7	1,6412	0,1348
2	23/6	12/7	Normali	217 » 97,31 »	10,7	15,8	1,3704	0,1346
			Privati della mucilagine	205 » 91,93 »	7,5	10,2	1,0574	0,0824
			Privati della mucilagine+soluz. minerale	214 » 95,96 »	10,6	13,6	1,2252	0,1116
			Privati della mucilagine+soluz. minerale+zucchero .	—	9,8	—	—	—
3	23/6	18/6	Normali	—	—	—	1,3380	0,1154
			Privati della mucilagine	—	—	—	0,8726	0,0710
			Privati della mucilagine+soluz. minerale	—	—	—	—	—
			Privati della mucilagine+soluz. minerale+zucchero .	—	—	—	—	—
4	14/7	25/7	Normali	214 » 95,96 »	8,9	14,6	1,3000	0,1240
			Privati della mucilagine	206 » 92,38 »	7,5	10,6	1,0620	0,0840
			Privati della mucilagine+soluz. minerale+zucchero .	215 » 96,41 »	8,6	15,3	1,3846	0,1380

Nei quadri esposti mancano, come si vedo molti dati. Ciò è da attribuirsi, in massima parte, alle muffe che sui semi di lino si sviluppano con grande facilità e in parte ad altre cause accidentali. Certamente, anche lo zucchero usato per sostituire la sostanza organica della mucillagine, porta spesso, fermentando, non lieve nocumento al regolare andamento dell'esperienza e sarebbe stato perciò utile, ma non agevole, operare asetticamente.

Tuttavia da quanto appare, si può concludere:

1) Che il peso fresco, secco e delle ceneri dei germogli dei semi di lino privati della mucillagine è inferiore ai pesi corrispondenti ottenuti dai germogli dei semi normali.

2) Che somministrando ai semi di lino privati di mucillagine, gli elementi che essa contiene, sotto forma di sali minerali e di zucchero, si ottengono dei germogli che per sviluppo, per peso fresco e secco e per quantità di ceneri, si avvicinano assai ai germogli di semi normali.

Ciò fa ritenere che la mucllagine dei semi di lino venga utilizzata, durante la germinazione, analogamente ai materiali di riserva.

Col presente studio sulla funzione delle mucillagini, ci siamo naturalmente addentrati in un'altra questione: quella dell'utilizzazione delle sostanze minerali nella germinazione. Sono noti a questo proposito i lavori di Boehm (1), di Dehérain (2), di von Liebenberg (3), di Coupin (4), citati nei principali trattati di chimica agraria (5), ma che lasciano la questione tuttora insoluta; cioè non è stabilito se l'assorbimento delle sostanze minerali nel periodo germinativo sia un fatto fortuito, puramente di ordine fisico o se abbia infuenza decisa nello sviluppo della giovane pianta.

Da questo lato, le nostre esperienze starebbero dunque a provare, che la germinazione dei semi di lino è beneficamente infuenzata dalle sostanze che si trovano disciolte nel mezzo.

Queste esperienze furono eseguite col concorso del laureando sig. Primo Boracchini.

Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.

(1) Annales agronomiques, 1, 470 (1875).
(2) Annales agronomiques, 9, 58 (1883); Compt. rend. 132, 523 (1901).
(3) Annales agronomiques, 9, 127 (1883).
(4) La Nature (1900).
(5) Vedasi Dehérain, *Traité de chimie agricole* II ediz., pag. 53.

Sali doppi fra il fluoruro di piombo e gli altri sali alogenati dello stesso metallo.

Nota di CARLO SANDONNINI.

(Giunta il 16 marzo 1911).

Le miscele di fluoruro e di cloruro di uno stesso elemento vennero già parzialmente esperimentate coll'aiuto dell'analisi termica da O. Ruff e W. Plato [1] per sali di elementi alcalini ed alcalino-terrosi; in seguito poi vennero rifatte e completate da W. Plato [2], per i sali di sodio [3] e potassio e per i sali di stronzio, bario, calcio, e condussero ad accertare l'esistenza di semplici eutettici per gli elementi alcalini, e di sali doppi del tipo MCl_2MFl_2 per gli alcalino-terrosi.

Parve interessante di completare la serie delle miscele di fluoruro cogli altri sali alogenici usando i sali di piombo, che presentano il vantaggio di un basso punto di fusione ed anche perchè nei trattati si trovano descritti il sale doppio $PbFl_2 . PbCl_2$, già preparato da Berzelius, e il sale doppio $PbFl_2 . PbBr_2$ preparato per altra via da M. H. Fonze-Diacon [4], ai quali fu attribuita la formula PbFlCl e rispettivamente PbFlBr.

Miscele di cloruro, bromuro, joduro di piombo vennero già esperimentate da K. Mönkemeyer [5], parve quindi anche interessante completare una serie dei diversi sali alogenati per la conoscenza dei possibili casi di isomorfismo, casi che, come è noto, non sono un fatto generale.

Le miscele vennero fuse in crogiuolo di platino posto in un largo cilindro di ferro chiuso al fondo, e l'intercapedine venne riempita di pura sabbia silicea per evitare un troppo rapido raffreddamento. Il cilindro di ferro venne superiormente chiuso da un coperchio di ottone con tre fori attraverso i quali potevano passare il termoelemento (Pt-PtRh), un agitatore e un tubo addu-

(1) O. Ruff. u. W. Plato, Ber. d. d. Chem. Gesch. *36*, II, 1903, pag. 2357,
(2) W. Plato, Zeitscb. f. phys. Chemie, *58*, 1907, pag. 350.
(3) Vedi anche A. Wolters, N. Jahrbuch. f. Min. G. u. P. XXX Beilage Band, pag. 55.
(4) M. H. Fonze-Diacon, Bull. de Soc. Chim. *3-17*, 1897, pag. 346.
(5) K. Mönkemeyer, N. Jahrbuch. f. Min. G. u. P. XXII, Beilage Band. pag. 1907, 1.

oente un gas inerte nella oni atmosfera avveniva la fusione; il cilindro di ferro veniva posto conoentricamente ad un alfro di terra rivestito di amianto. Venne sempre impiegato un volame costante di cinque centimetri cubici di miscela. La pila era posta in seno alla massa senza tubicino prote:tore per renderla più sensibile alle variazioni di temperatura, data la massa poco conduttrice del calore dei sali. Come gas inerte venne usato l'azoto. La lettura delle temperature venne fatta con un galvanometro Siemens e Halske.

Tanto il fluoruro che il cloruro e il bromuro fondono in contatto dell'aria senza sensibile decomposizione, ma il joduro si decompone considerevolmente.

I sali impiegati provenivano dalla casa Kahlbaum. Per le sostanze pure i singoli punti di fusione, dalle curve di raffreddamento, risultarono i seguenti:

$PbFl_2$	824°
$PbCl_2$	495°
$PbBr_2$	366°
PbI_2	400°

Il punto di fusione del fluoruro non ora noto, ma si sapeva solamente che il fluoruro di piombo era fusibile senza decomposizione; dalla curva di raffreddamento fino a 300° non risulta alcun punto di trasformazione.

Il punto di fusione del oloruro è in accordo con quello già dato da Carnelley ([1]) e da K. Mönkemeyer (loc. cit.), così quello del bromuro con quello già dato da quest'ultimo e da Ramsay ed Eumorfopoulos ([2]).

Il punto di fusione dello joduro è in grave disaccordo con quello dato da Mõnkemeyer (358°) e si avvicina maggiormente a qnello dato da Carnelley (loc. oit.) (383°) e da Ramsay ed Emorfopoulos (373°).

All'analisi lo joduro adoperato si dimostrò assai puro; e già il suo più alto punto di fusione è prova della sua purezza.

Nelle tabelle seguenti sono riportate le temperatura di solidificazione delle miscele binarie dei vari sali; le durate delle tem-

([1]) Carnelley, Journal Chem. Soc. *33*, 1878, pag. 273.
([2]) Ramsay e Eumorfopoulos, Phil. Mag. *41*, 1896, pag. 360.

parature eutettiche si riferiscono sempre a trenta grammi di miscela. Le miscele segnate con asterisco vennero fuse in forno elettrico a resistenza.

Il sistema $PbCl_2 - PbFl_2$.

Dal punto di solidificazione del cloruro puro la curva delle temperature di cristallizzazione primaria si abbassa fino alla temperatura di 454° in un punto eutettico alla concentrazione di circa 16 mol. % di $PbFl_2$, da questo punto per concentrazioni superiori di fluoruro la curva di cristallizzazione primaria sale ad un massimo a 601° che corrisponde a 50 mol. % di fluoruro. A concentrazioni più forti di fluoruro la curva ridiscende fino ad un nuovo punto eutetico alla temperatura di 554° e alla concentrazione di 75 mol. % di $PbFl_2$ per salire lentamente fino a 570° e a 80 mol. %; a questo punto si ha un visibilissimo gomito, e finalmente la curva di cristallizzazione primaria sale rapidamente al punto di solidificazione del fluoruro puro (fig. 1, tabella I).

TABELLA I.

Molecole °/₀ di $PbFl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	1° arresto	Durate per 30 gr. in secondi	2° arresto	Durate per 30 gr. in secondi	3° arresto	Durate per 30 gr. in secondi
0	495	—	—	—	—	—	—
2,5	484	—	—	—	—	—	—
5	477	453	30	—	—	—	—
7,5	465	454	60	—	—	—	—
10	eut.	454	70	—	—	—	—
20	525	454	60	—	—	—	—
30	570	452	45	—	—	—	—
40	591	451	25	—	—	—	—
45	597	425	10	—	—	—	—
50	601	—	—	—	—	—	—
55	597	—	—	—	—	—	—
60	592	—	—	553	8	—	—
70	566	—	—	554	40	—	—
75	eut.	—	—	554	80	—	—
77,5	568	—	—	556	60	—	—
80	570	—	—	554	20	570	210
85	630	—	—	—	—	570	150
90*	694	—	—	—	—	567	120
95*	758	—	—	—	—	566	50
100*	824	—	—	—	—	—	—

Si accerta così l'esistenza di un composto fusibile senza decomposizione e corrispondente al sale doppio $PbCl_2 . PbFl_2$. È da notarsi che nella parte del diagramma $PbCl_2 — PbCl_2 . PbFl_2$ la temperatura di cristallizzazione eutettica si abbassa notevolmente verso

la concentrazione che spetta al sale doppio forse in causa della eseguità della miscela eutettica insieme alla cattiva conduttività del calore delle miscele, ma dalle durate di cristallizzazione si può dedurre che questi arresti non sono che arresti eutettici.

FIG. 1.

Casi analoghi per miscele di sali, più ohe per leghe metalliche, sono noti: così per esempio nel sistema $PbCl_2$ — PbO ([1]) e nel si-

([1]) Ruer, Zeitsch. f. anorg. Chemie. *49*, pag. 365.

stema Rb_2SO_4 — $CaSO_4$ [1]. Già per miscele a 45 mol. $^0/_0$ di fluoruro l'eutettico si nota nella curva di raffreddamento con un debole rallentamento, d'altra parte a 2,5 mol. $^0/_0$ di $PbFl_2$ non è più visibile, quindi, per estrapolazione dalle curve di durata di arresto, si può dedurre che queste si riducano a zero a 48 e rispettivamente a 3 mol. $^0/_0$ di fluoruro, concentrazioni che possono essere assunte come limite di miscibilità allo stato solido dei due componenti.

Nella parte del diagramma $PbCl . PbFl_2$ — $PbFl_2$ tutte le curve di raffreddamento delle miscele da 80 mol. $^0/_0$ di fluoruro in poi dànno un arresto a 570° la cui durata va da questa concentrazione al fluoruro puro; si accerta così l'esistenza di un composto decomponibile per fusione, la cui temperatura di formazione coincide con quella che spetterebbe ad esso composto, corrispondente al sale doppio $PbCl_2.4PbFl_2$. Nella figura 1 i seguenti perpendicolari all'orizzontale *aa'* sono proporzionali alle durate di cristallizzazione a 570°.

La miscela fusa a 75 mol. $^0/_0$ di fluoruro deposita eutettico puro a 554°; questo 60 mol. $^0/_0$ ha brevissima durata e compare a 55, per estrapolazione dalla curva di durate eutettiche, queste si riducono a zero a 56,5 mol. $^0/_0$ di fluoruro, e questa concentrazione può essere assunta come limite di miscibilità allo stato solido. Le durate dell'arresto a 570 si riducono a zero al fluoruro puro e si può dedurre che da miscele oltre 80 $^0/_0$ si depositi fluoruro puro.

Si noti che in questa parte del diagramma l'eutettico $PbCl_2.PbFl_2$-$PbCl_2 . 4PbFl_2$ si pseenta ancora alla concentrazione del sale doppio $PbCl_2 . 4PbFl_2$.

Il sistema $PbBr_2$ — $PbFl_2$.

Questo sistema è analogo al precedente. La miscela eutettica nella parte del diagramma $PbBr_2$ — $PbBr_2 . PbFl_2$ giace a 7,5 mol. $^0/_0$ e alla temperatura di 349°; ancor più che nel sistema precedente l'eutettico va abbassandosi verso la concentrazione del sale doppio $PbBr_2 . PbFl_2$ (fig. 2, tabella II).

[1] Muller, N. Jahrbuch. f. Min. G. u. P. XXX Beilage Band, pag. 1.

TABELLA II.

Molecole % di $PbFl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	1° arresto	Durate in secondi	2° arresto	Durate in secondi	3° arresto	Durate in secondi
0	366	—	27	—	—	—	—
2,5	358	349	50	—	—	—	—
5	?	349	81	—	—	—	—
7,5	eut.	349	63	—	—	—	—
10	422	350	45	—	—	—	—
15	469	349	26	—	—	—	—
20	499	348	26	—	—	—	—
30	533	346	17	—	—	—	—
40	551	329	8	—	—	—	—
45	555	305	—	—	—	—	—
50	561	—	—	—	—	—	—
55	558	—	—	—	—	—	—
60	554	—	—	533	16	—	—
70	543	—	—	533	32	—	—
75	eut.	—	—	533	61	—	—
77,5	570	—	—	540	44	—	—
80	585	—	—	—	—	585	120
85	633	—	—	—	—	584	70
90*	690	—	—	—	—	585	60
95*	756	—	—	—	—	584	60
100*	824	—	—	—	—	—	—

Le miscele a 2,5 e a 45 mol. % di fluoruro hanno durate eutettiche normali e pare assai probabile che queste si riducano a zero

ai componenti e che cioè tanto il bromuro quanto il sale doppio $PbBr_2 . PbFl_2$ cristallizzino puri dalle miscele fuse.

Fig. 2.

Nella parte del diagramma $PbBr_2 . PbFl_2 - PbBr_2 . 4PbFl_2$ la miscela fusa a 75 mol. °/₀ di fluoruro deposita eutettico puro, che a 60 ha brevissima durata e scompare a 55 °/₀, per estrapolazione dalla curva delle durate eutettiche, queste si riducono a zero a 56 °/₀ di fluoruro analogamente al sistema precedente. Così pure $PbBr_2 . 4PbFl_2$ è un composto decomponibile per fusione la cui

temperatura di formazione coincide col massimo che ad esso composto spetterebbe a 585°. La curva di raffreddamento della miscela della concentrazione di questo composto ha un solo punto di arresto, e contrariamente al caso precedente non si ha più traccia di eutettico.

Nella fig. 2 i segmenti perpendicolari alla orizzontale *bb'* sono proporzionali alle durate di cristallizzazione a 585°.

Il sistema $PbI_2 - PbFl_2$.

Dalle curve di raffreddamento delle miscele dei due componenti risulta un diagramma ben diverso dai due precedenti (tabella III, fig. 3).

TABELLA III.

Molecole % di $PbFl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	1° arresto	Durate in secondi	2° arresto		3° arresto	Durate in secondi
0	400	—	—	—	—	—	—
5	392	383	29	—	—	—	—
10	eut.	383	50	—	—	—	—
15	413	384	38	—	—	—	-
20	432	383	40	—	—	—	—
30	470	384	27	434	—	—	—
40	498	383	25	434	—	—	—
50	523	383	22	432	—	—	—
60	555	384	15	434	—	—	—
70	564	384	—	432	—	—	—
75	568	384	—	434	—	—	—
77,5	584	384	—	433	—	573	16
80	606	—	-	432	—	573	33
85	644	—	—	—	—	573	16
100	824	—	—	—	—	—	

La ourva di cristallizzazione primaria si abbassa dal punto di solidificazione dello joduro fino a 10 mol. °/₀ di fluoruro in un punto eutettico alla temperatura di 383°. Per concentrazioni maggiori di fluoruro la curva si innalza fino a 432° e a 20 mol. °/₀ ove si nota un debole gomito, indi sale a 573° e a 76,5 mol. dove si ha un gomito evidentissimo, indi sale rapidamente al punto di solidificazione del fuoruro puro. Le curve di rafreddamento delle miscele da 20 a 77.5 mol. °/₀ di fluoruro dànno oltre all'arresto di prima cristallizzazione e a quello eutettico, un punto di arresto e 432°. Per concentrazioni superiori di fluoruro l'arresto eutettico scompare; ma ancora a 80 mol. °/₀ è visibile il punto a 432.

Le curve di raffreddamento delle miscele da 77,5 mol. di fluoruro in poi dànno, oltre all'arresto di cristallizzazione primaria, uno fisso a 573°. La durata massima dell'arresto a questa temperatura giace a 80 mol. °/₀ e va diminuendo verso il 76,5 da una parte verso il fluoruro puro dall'altra, e senza dubbio coincide con la concentrazione di un composto non stabile alla fusione, e corrispondente al sale doppio $PbI_2 . 4PbFl_2$.

Le durate di arresto a 432° non possono essere calcolate con esattezza data la loro brevità; ma gli arresti sono più visibili e netti a 40, 50, 60 mol. °/₀ di fluoruro, alle altre concentrazioni questo punto si nota nelle curve di raffreddamento con deboli rallentamenti. Da ciò e per analogia coi due sistemi precedenti è leoito supporre ohe questa temperatura di arresto spetti ad un composto $PbI_2 . PbFl_2$ decomponibile per fusione.

Contro questa affermazione sta il fatto che, data l'esistenza di questo composto la temperatura di formazione di esso e quella eutettica a 383° si notano a concentrazioni di molto superiori a quelle che loro spetterebbero, e quindi potrebbe supporsi che l'arreste a 432° spettasse ad una trasformazione allo stato solido del composto $PbI_2.4PbFl_2$, ma questa supposizione è resa impossibile dal fatto ohe questo si nota appena a 80 mol. °/₀, mentre dovrebbe essere massimo, e a 85 mol. non si avverte più.

Si è notato come anche nel sistema $PbCl_2 - PbFl_2$ l'eutettico compaia alla concentrazione del composto $PbCl_2 . 4PbFl_2$: questi casi anomali vennero già completamente studiati da Tamman [1], e da Ruer nel suo trattato.

[1] Tamman, Zeitsch. f. anorg. Chemie, *45*, 1905, pag. 24.

Casi analoghi sono dati frequentemente da leghe metalliche; per miscele di sali un altro esempio si ha nel sistema cloruro potassico — cloruro di piombo ([2]).

Fig. 2.

CONCLUSIONE.

Ho dunque dimostrato che il fluoruro di piombo dà cogli altri sali alogenati di piombo due tipi di composti $PbFl_2 . PbX_2$ e $4PbFl_2 . PbX_2$. Pei composti del primo tipo si potrebbe discutere

([2]) R. Lorenz u. W. Ruckstuhl, Zeitsch.f. anorg. Chemie, *51*, 1906 pag. 7.

se spetti ad essi la formula dopppia o quella semplice $Pb\begin{matrix} / Fl \\ \backslash Cl \end{matrix}$,
come la attribuì Fonze-Diaoon (loc. oit.) ai composti da lui ottenuti per via umida. L'analisi termica non può naturalmente decidere questioni di tal genere. L'esistenza dei composti del secondo tipo fa parere più opportuno scriverli tutti come composti molecolari.

Padova, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Reazioni fotochimiche dei nitrofenilindoni.

Nota I di M. BAKUNIN ed E. LANIS.

(Giunta il 31 marzo 1911).

Raramente la configurazione nello spazio delle molecole presenta tanto interesse, quanto nella serie dei oomposti acrilici e l'acido cinnamico ed i suoi derivati sono quelli, che più hanno richiamato l'attenzione degli studiosi.

I cinque acidi truxillici, prima ritenuti della serie atropioa, dettero occasione al Liebermann [1] che li rinvenne nei prodotti secondarli della ooca, di investigarne la natura, optando per l'ipo tesi di una bimeria.

Questi acidi truxillioi hanno dato luogo a molte ricerche sia rispetto alle capacità di trasformazione dell'uno nell'altro, sia rispetto l'azione dei disidratanti [2], come più tardi vedremo, sia rispetto la loro costituzione [3], sia rispetto alla loro sintesi, come tra l'altre quella del Rieber dell'acido α truxillioo, ottenuto per ossidazione dell'acido cinnamilidenmalonico polimerizzato dalla luce [4], oppure per azione dalla luce sull'aoido cinnamico [5].

Dall'insieme di queste ricerche risulterebbe che gli acidi truxillici avrebbero un peso molecolare doppio di quello dell'acido

(1) Ber. d. d. chem. Ges., XXII, 124, 782, 2240.

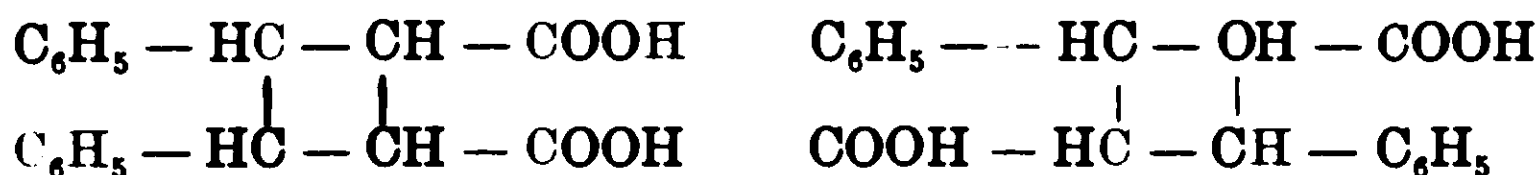
(2) Liebermann, l. c.

(3) Liebermann, Ber. XXIII, 2516, e Liebermann e Sachse, XXVI, 834; Lange, XXVII, 1410.

(4) Berichte XXXV, 2411.

(5) Ber. Bertram, Kürsten, XXVIII, 4387; Rieber, XXXV, 2908; Ciamician Silber, XXXV, 4128.

cinnamico, come lo dimostrano anche le determinazioni crioscopiche attuate per l'acido α, β, γ, δ truxillico (1). E secondo l'ipotesi del Liebermann (2) sarebbero da considerarsi come derivati del tetrametilene, pel quale nel caso speciale, applicando la teoria del Bayer sull'esametilene, undici sarebbero gli isomeri, che per la posizione relativa rispetto al nucleo metilenico degli atomi di H o dei gruppi sostituiti deriverebbero da queste due formule fondamentali

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - HC - CH - COOH \\ \qquad\qquad\; | \qquad | \\ C_6H_5 - HC - CH - COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 - HC - OH - COOH \\ \qquad\qquad\qquad\; | \qquad | \\ COOH - HC - CH - C_6H_5 \end{array}$$

Ma contemporaneamente altri corpi venivano rintracciati, che, per la loro composizione centesimale, per il loro comportamento ed il loro peso molecolare, potevano essere definiti isomeri dell'acido cinnamico.

Alla scoverta degli stessi si è giunti per due vie: dallo stadio dei prodotti alogenosostituiti e dal rinvenimento naturale degli acidi isomeri.

Pei prodotti alogenati, il cui numero e le cui proprietà non corrispondono a quanto si sarebbe dovuto avere, data l'esistenza di un solo acido cinnamico, pel quale erano possibili solo un α ed un β alogenosostituito ed un solo bialogenosostituito, è risultato infatti che vi è una coppia di α e una di β alogeno sostituiti e una coppia di bialogeno sostituiti. A queste ricerche hanno dato il loro lavoro molti chimici, il Glaser, il Bariseh (3), il Leukart (4), il Jutz (5), il Plöch (6), il Förrer (7), l'Anschultz e Selden (8), il Michael e Brown (9), l'Erlenmeyer (10), il Roser e Haseloff (11), il Michael e Pendleton (12),

(1) Liebermann, Ber. XXII, 2240.
(2) Ber. XXIII, 2516.
(3) Ber., XII, b. 2020.
(4) Ber., XV, 788.
(5) Ber., XV, a. 17.
(6) Ber., XV, b. 1946.
(7) Ber., XVI, 854.
(8) Ber., XV, 2159.
(9) Ber., XIX,1378; B. XX, 550; Journ. Pr. Ch. XXXV, 328.
(10) Ber., XIX, b. 1937; XXIII, b. 3130; Liebig Anual., 287.
(11) Ber., XX, 1576.
(12) J. Pr. Ch., XXXX, 63.

l'Aronstein e Hollemann [1]; ma quelli che hanno preso più vivace parte alle discussioni, che l'argomento ha determinato sono il Liebermann [2], il Michael [3], l'Erlenmeyer.

L'ipotesi fatta in seguito allo studio dei prodotti alogenati dell'acido cinnamico venne confermata dalla scoverta degli acidi dai quali i diversi alogeno-prodotti possono considerarsi come derivati, ma mentre a simiglianza delle serie fumaroidi e malenoidi erano da aspettarsi solo due isomeri l'uno rispondente alla formula piano simetrica *cis*, l'altro alla assiale *trans*, il numero di tali isomeri è risultato di fatto superiore.

L'acido cinnamico, che è stabile e che di solito si forma, è quello fondente a 133°. Gli acidi isomeri furono, sia trovati nei prodotti secondari della coca, sia sinteticamente ottenuti.

Nei prodotti secondari della coca il Liebermann [4] rinvenne prima un acido da lui chiamato isocinnamico f. a 57°, che non potette in seguito rintracciare, per cause spiegate più tardi dal Billmann, ricavando sempre un altro isomero detto da lui allocinnamico f. a 68° [5].

Sinteticamente quest'ultimo acido fu ottenuto dal bromallocinnamico [6] e dall'acido benzalmalonico [7].

Ma riducendo il β bromocinnamico del Glaser, che sarebbe invece l'α bromallocinnamico, l'Erlenmeyer [8] preparò un acido isomero che chiamò anche acido isocinnamico, f. a 42°, atto a trasformarsi tanto nell'allocinnamico f. a 68°, quanto nei cinnamico ordinario fondente a 133°.

Come anche per riduzione dell'acido fenilpropiolico con Palladio colloidale [9] si ebbe notevole quantità degli acidi fondenti a 42 e 68°. Tutti questi acidi hanno abito cristallino diverso.

(1) Ber., XXII, 1181.
(2) Liebermann, Ber., XXVIII, 135. J. pr. Ch. LIII, 255.
(3) Michael, J. Pr. Ch., XXXV, 357; XXXVIII, 6; XLVI, 412; LII, 289; LIV, 107.
(4) Berichte, XXIII, 141, 2510.
(5) Berichte, XXIII, 2510.
(6) Liebermann e Scholz, Ber. XXV, 950.
(7) Liebermann, Ber. XXVI, 1571.
(8) Ber. XXIII, 3130 e Ann. Lieb. 287, I.
(9) Paal e Hartmann, Ber. XLII, 3930.

Parecchi furono i dubbi manifestati sulla esistenza di questo o quell'isomero e parecchie le teorie in proposito emesse.

Il Billmann si è occupato della quistione in tre memorie successive (1). Un accurato esame del comportamento dei tre corpi f. a 58-68-42° durante la fusione, e durante la cristallizzazione ha dimostrato la capacità di trasformazione per ciascuno di questi acidi negli altri due o per fusione con successivo rapido raffreddamento o per infezione delle masse fuse o delle soluzioni di uno degli acidi con particelle dell'altro: questi fatti, le facili strasformazioni per brevi e bassi riscaldamenti, depongono secondo il Billmann per la trimorfia di questi corpi. Le differenze non grandi nelle solubilità, nel calore di combustione non crede ohe siano in opposizione oon l'ipotesi della trimorfia.

Le ricerche dello spettro di assorbimento (2), quelle della conducibilità elettrica nelle soluzioni di questi acidi isomeri dimostrano che le soluzioni dei tre corpi sono identiche.

Il Liebermann (3) ohe in seguito alla pubblicazione del Billmann si è occupato dell'argomento, ha in massima confermato per quanto oon certe riserve l'ipotesi del Billmann e dal comportamento dei sali di questi aoidi e delle loro soluzioni pare potersi concludere ohe in soluzione esiste un'unica sostanza, quella f. a 42°, che con grande facilità per l'influenza già ricordata si trasforma nelle altre.

L'Erlenmeyer jun (4) non è d'accordo sull'ipotesi della polimorfia.

Oltre questi isomeri secondo le ricerche di Erlenmeyer e dei suoi allievi (5) ne esisterebbero altri e così nell'acido cinnamico dello Storax si potrebbero ottenere isomeri α e β e l'aoido cinnamico sintetico sarebbe una mescolanza dello Storax cinnamico con il cosidetto etero-cinnamico, ohe anch'esso esisterebbe in una forma α e β.

Le differenze in questi vari isomeri sono rappresentate da lievi

(1) Berichte, XLII, 182, 1443 e XLIII, 568.

(2) Stobbe, Berichte XLIII, 504.

(3) Liebermann, Ber. XLII, 1027; Liebermann e Trüchsass, XLII, 4659; Stoermer, XLII, 4869.

(4) Ber. XLII, 521.

(5) Erlenmeyer jun., B. XXXVIII, 3891; XXXIX, 287; XL, 654; XLII, 502; XLIII, 955.

variazioni di essi e di alcuni derivati nell'abito cristallino, nella solubilità e nei punti di fusione.

Il Rieber e il Goldschmidt (1) credono che l'acido chiamato dall'Erlenmayer eterocinnamico sia un acido cinnamico impuro.

In quanto poi alla formula spaziale da darsi all'acido cinnamico f. a 133° e agli isomeri allo, iso f. a 42°-57°-68°; la forma malenoide è da attribuirsi a questi ultimi data la loro formazione dall'acido fenilpropiolico (2); il Billmann (3) fa inoltre osservare che i soli alloacidi dànno con sali di mercurio dei composti mercurici complessi (4) a simiglianza dell'acido maleico e citraconico, mentre al pari dell'acido fumarico e mesaconico l'acido cinnamico f. a 133° non lo dà, se non sotto forma di etere.

Più tardi (5) venne comunicato che l'etere metilico ed etilico dell'acido cinnamico ordinario trasformati in questi composti mercurici complessi, saponificati, danno il composto mercurico dell'acido cinnamico; in ogni modo questo non esclude che la trasformazione è per lo meno più difficile nell'acido cinnamico f. a 133°.

Per risolvere il problema della costituzione di questi isomeri sono di speciale aiuto alcuni prodotti di disidratazione per eliminazione d'acqua tra il gruppo fenico e carbossilico, che prendono il nomi di indoni.

Già per diversi acidi truxillici fu osservato da Liebermann e Bergami (6) che uno solo di essi l'α truxillico dava col trattamento con H_2SO_4 concentrato un composto con proprietà chetoniche, che fu chiamato truxone $(C_9H_6O)n$ che ridotto con P ed Hl dava un idrocarburo della formula $(C_9H_6)n$ il truxene.

Lo stesso truxone si forma se l'acido allocinnamico f. a 69° (7) viene disidratato con H_2SO_4 concentrato. Questa capacità di dare questi composti chetonici è in rapporto con la formola spaziale degli acidi; infatti l'acido cinnamico ordinario non lo dà; e dei composti bromocinnamici (8) solo uno della coppia α e uno della

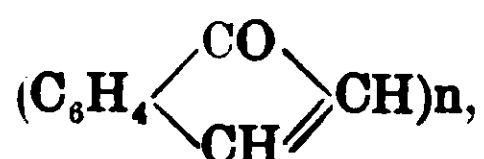
(1) Ber. XLIII, 453.
(2) Paal e Hartmann, l. c.
(3) Ber. XLIII, 573.
(4) Ber. XXXIII. 1641; XXXV, 2571.
(5) Schracht, Schoeller, Strachse, Ber. XLIII, 695.
(6) Ber, XXII, 124 e 782.
(7) Liebermann, Ber. XXXI, 2095.
(8) Roser e Haseloff, Lieb. Ann. 247, 138, Ber. XX, 1576; Leukart, Ber. XV, 17; Manthey, Ber. XXXIL 2475, XXXIII, 3081.

coppia β danno con acido solforioo concentrato alogeno truxone ed uno dei due dibromocinnamici, l'αβ dibromoallooinnamico f. a 100°, dà un dialogeno traxone.

È stato anche preparato un diclorotruxone dal Roser e Haseloff e il clorotruxone dall'α cloro-allocinnamico dal Manthey (l. c.)

Questi derivati sono ottenuti per azione dell'acido solforico, o per distillazione dei prodotti in presenza di P_2O_5 in tal modo il Lanser ([1]) potette avere anche dall'isomero β dibrocinnamico f. a 134° il dibromoindone, come lo Schlossberg ([2]) dall'idrobromopropio lacido il γ bromo α indone.

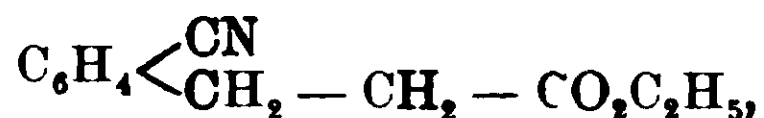
La costituzione del truxone è rappresentata da questo schema

$$\left(C_6H_4\left\langle \begin{matrix} CO \\ CH \end{matrix} \right\rangle CH\right)n,$$

ma ll problema è la determinazione della sua grandezza molecolare.

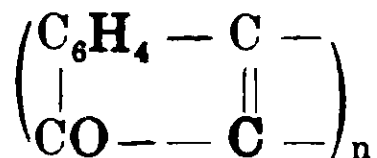
Il truxene $(C_9H_6)n$ ottenuto dal Liebermann e Bergami ([3]) per riduzione del truxone, prodotto di disidratazione dell'acido α truxillico, risulta identico al truxene preparato dal Haussman ([4]) per riduzione in tubo chiuso con acido cloridrico o coll'acido iodidrico o per distillazione con zinco dell'idrindone

$$C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CH_2 \end{matrix}>CH_2,$$

quest'ultimo prodottosi per decomposizione con acido cloridrico concentrato dell'etere dell'acido o-cianidrocinnamico ([5])

$$C_6H_4<\begin{matrix} CN \\ CH_2 - CH_2 - CO_2C_2H_5, \end{matrix}$$

ed identico al truxene che il Kipping ([6]) ebbe per azione del P_2O_5 mescolato ad acido fenilpropionico scaldati a 80-100°.

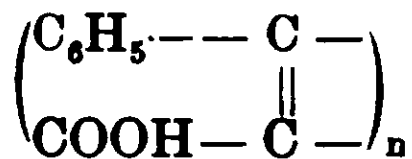
Questo truxene si trasforma per ossidazione ([7]) in tribenzoilbenzolo

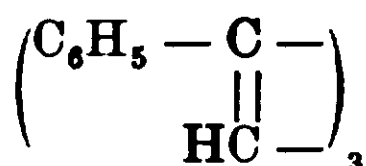
$$\left(\begin{matrix} C_6H_4 - C - \\ | \quad\quad \| \\ CO - - C - \end{matrix}\right)_n$$

([1]) Lanser, Ber. XXXII, 2477.
([2]) Schlossberg, Ber. XXXIII, 2425.
([3]) Ber. XXII, 782; XXIII, 317.
([4]) Ber. XXII. 2019.
([5]) Gabriel e Hausmann, Ber. XXII, 2017.
([6]) Journ. Chem. Soc., 65, 269.
([7]) Liebermann e Bergami, Hausmann, l. c.

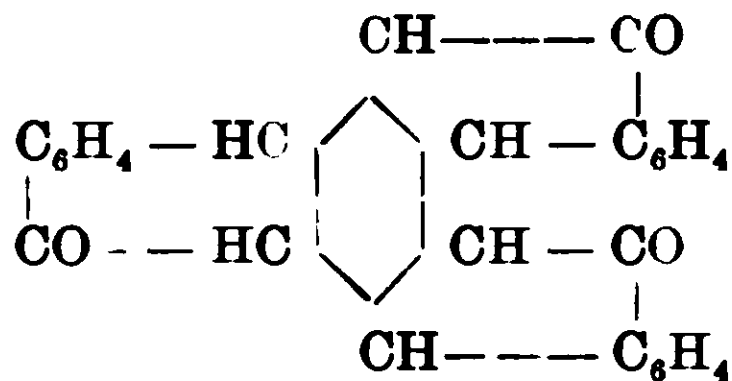
che il Gabriel e il Michael (1) ebbero per azione del H_2SO_4 su acido ftalacetico

$$C_6H_4\langle{}^{CO\,.\,CH_2\,.\,COOH}_{COOH}$$

La grandezza molecolare del triortobenzoilenbenzolo non può essere direttamente determinata ma dalla sua trasformazione per fusione con KOH in un acido

$$\left(\begin{array}{l} C_6H_5 - C - \\ \qquad\quad \| \\ COOH - C - \end{array}\right)_n$$

che distillato su calce dà il trifenilbenzolo

$$\left(\begin{array}{l} C_6H_5 - C - \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\ HC - \end{array}\right)_3$$

ch'è un trimero del fenilacetilene, si dovrebbe argomentare, qualora nessuna polimerizzazione avvenisse nelle successive trasformazioni, che trimeri siano il truxene e i successivi prodotti di ossidazione, donde il loro nome di tribenzoilenbenzolo ed acido feneniltribenzoico, e il truxone sarebbe da considerarsi come un esaidroderivato del tribenzoilenbenzene

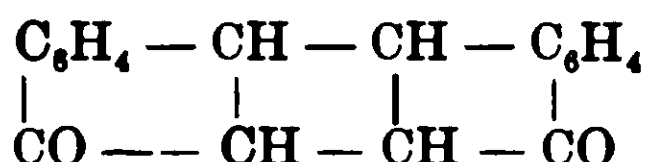
$$\begin{array}{ccccc} & & CH & - & CO \\ & & & & | \\ C_6H_4 - HC & & & CH - & C_6H_4 \\ | & & & & \\ CO - HC & & & CH - & CO \\ & & & & | \\ & & CH & - & C_6H_4 \end{array}$$

Le determinazioni dei pesi molecolari, col metodo ebolliscopico con solvente anilina e fenolo, attuale dal Kipping pel truxene e pel tribenzoilbenzene C_9H_4O danno valori che si avvicinano alla formola trimerizzata per quanto si abbiano in talune determinazioni valori troppo alti e irregolari.

Ma l'ipotesi di un composto bimerizzato in principio sostenuta dal Liebermaun, data la formazione del truxone dall'acido truxillico, che è un dimero del cinnamico (2) e il non aversi la facile trasformazione per ossidazione del truxone in tri-orto-benzoilen-

(1) Ber. X, 1331 e XI, 1007.
(2) Ber. XXII, 782.

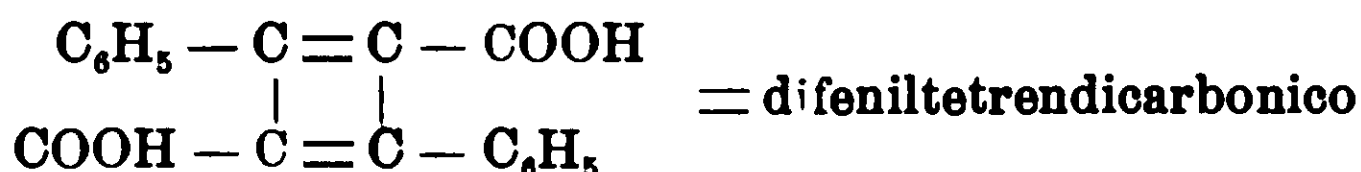
benzolo, che solo in piccole quantità si produce per fusione con potassa, fu nuovamente sostenuta dal Manthey [1] che per riduzione del bromotruxone, ottenuto dal bromoallocinnamico, ebbe truxone e diidrotruxone. Il peso molecolare di questo ultimo prodotto determinato ebullioscopicamente in acetone dava valori corrispondenti alla formola $C_{18}H_{16}O_2$.

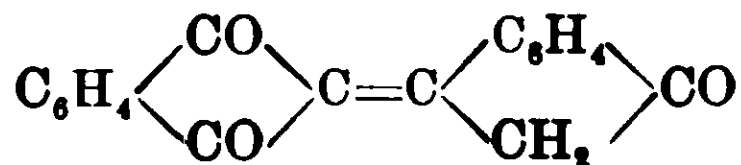
Da ciò poteva argomentarsi anche bimerizzato il truxone considerandolo come un tetrenderivato

$$\begin{array}{cccc} C_6H_4 - & CH - & CH - & C_6H_4 \\ | & | & | & | \\ CO - - & CH - & CH - & CO \end{array}$$

e tale ipotesi parve venir confermata, dal fatto che l'acido trifeniltrimesinico, preparato dal Lanser per azione del $POCl_3$ sull'acido fenilpropinnico con un susseguente trattamento potassico [2] e che il Lanser dice identico all'acido feneniltribenzoico, risulta dalle determinazioni ebullioscopiche e da quella del Manthey corrispondente alla formola

$$\begin{array}{c} C_{16}H_{10} \\ \| \\ (COOH)_2 \end{array}$$

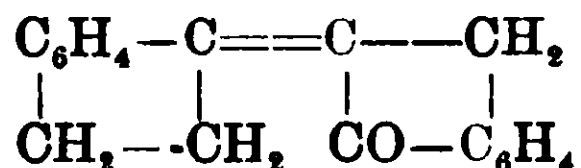
cioè $^2/_3$ del peso molecolare precedentemente ammesso onde gli assegna la formola

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C = C - COOH \\ | \quad | \\ COOH - C = C - C_6H_5 \end{array} = \text{difeniltetrendicarbonico}$$

Non improbabile crede il Manthey che pel tribenzoilenbenzolo alla formola $C_{27}H_{12}O_3$ debba sostituirsi quella $C_{18}H_8O_2$, data la formazione di esso dall'anidrobisdichetoidrindene (anidrodiindandion) [3].

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CO\\CO\end{array}\right\rangle C = C\left\langle\begin{array}{c}C_6H_4\\CH_2\end{array}\right\rangle CO$$

Per i rapporti che corrono tra l'acido feneniltribenzoico (dal Lanser ritenuto identico al trifeniltrimesinico), il tribenzoilenbenzolo, il truxone ed il truxene, bimerizzati dovrebbero essere considerati il truxone ed il truxene, ciò che il Kipping [4] ha anche

[1] Ber. XXXIII, 3081.
[2] Ber. XXXII, 2478.
[3] Wislicenus Reitzenstein, Ann. 277 362 e Kostanecki Laczkowski, Berichte XXX, 2143.
[4] Jour. Chem. Soc., 65, 497.

ammesso pel truxene tenendo conto della sua derivazione per azione dell'acido solforico diluito dal bisdichetoidrindene o anidro bisidrindone

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C{=\!=}C{-\!-}CH_2 \\ |\quad\quad |\quad\ \ |\quad\ \ | \\ CH_2-CH_2\ \ CO-C_6H_4 \end{array}$$

senza formazione intermediaria di idrindone, che il Kipping dice avrebbe dovuto aversi per potere dalla forma bimerizzata passare alla trimerizzata.

Il Lanser e l'Haivorsen (¹) confermano la formola del Lanser per il difeniltetrendicarbonico già trifeniltribenzoico studiandone anche l'anidride.

Così da questo insieme di ricerche si sarebbero dovute ammetmettere formolo bimerizzate pel truxone, truxene, acido feneniltribenzoico e pel tribenzoibenzolo lasciando la trimerizzata per il trifenilbenzolo che è confermata da varii autori.

Ma il Michael (²), ricordando i lavori da lui precedentemente fatti con Bücher (³) dimostra che l'anidride preparata dal Lanser per azione del $POCl_3$, sul fenilpropiolico, fu già da loro ottenuta dallo stesso acido con l'anidride acetica e che l'acido che se ne ricava colla KOH chiamato difeniltetrendicarbonico è differente dal vero acido feniltribenzoico ottenuto dall'acido ftalacetico o da altri corpi ed egli ritiene che sia non un tetrendicarbonico ma un 1-fenil 2-3 naftalindicarbonico.

Sulla costituzione di questi ultimi acidi sono state pubblicate parecchie memorie dal Michael, dallo Stobbe, dal Bücher ma omettiamo per brevità tali discussioni, allontanandosi esse dall'argomento che c'interessa (⁴).

Dalla succinta esposizione della letteratura, che riguarda l'acido cinnamico, che abbiamo creduto di tracciare per l'affinità che può avere coll'argomento oggetto dei nostri studi, si può facilmente comprendere di quale interesse è dal lato teoretico la soluzione del

(¹) Bern. XXXV, 1407.
(²) Ber. XXXIX, 1908.
(³) Amer. Journ. Chem., 20, 92.
(⁴) Stobbe, Ber. XL. 3372; Michael e Bücher, XLI, 70; Journ. Am. Soc. XXX, 1244.

problema, che riguarda la costituzione degli acidi della serie acrilica e dei loro derivati in rapporto alla loro costituzione speciale.

Di composti, le cui isomerie hanno pututo abbastanza bene spiegarsi con le formole spaziali cis e trans, ve ne sono, com'è noto, parecchi come il maleico, il fumarico; il tiglinico e l'angelico; il crotonico e l'isocrotonico ecc., ma meno numerosi sono quelli della serie fenilacrilica come l'acido cumarico ed i suoi derivati; gli acidi β-arilcinnamici; i furfuracrilici; gli acidi cinnamilidenacetici. A questa serie appartengono gli acidi dello studio delle isomerie dei quali uno di noi si è occupato.

Sinteticamente hanno potuto essere preparate tre coppie di acidi fenilnitrocinnamici orto, meta e para [1]. Una coppia di acidi fenilcinnamici [2]. Oltre l'abito cristallino di questi acidi [3] sono stati studiati i sali ed i derivati degli stessi; cosicchè si è potuto stabilire trattarsi non di forme dimorfe, ma di veri e propri isomeri, che conservano la differente loro configurazione nei varî derivati.

Le formole cis e trans che per analogia agli acidi cinnamici possono darsi:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2-C-H \\ \qquad\qquad\quad \| \\ COOH-\!\!-C-C_6H_5 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} C_6H_4NO_2-C-H \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_5-\!\!-\!\!-C-COOH \end{array}$$

chiedevano a loro conferma lo studio delle trasformazioni rispettive dei termini di ciascuna coppia degli acidi l'uno nell'altro, come la possibilità di determinare la posizione relativa del gruppo fenico rispetto il gruppo carbossilico.

Due vie hanno permesso di giungere a dati di una certa importanza. Lo studio dell'azione della luce, e quella dei prodotti di disidratazione di questi acidi.

Questi prodotti furono ottenuti discostandosi dai comuni metodi di trattamento diretto degli acidi con acido solforico o distillazione di essi con anidride fosforica o con altre anidridi, applicando un nuovo metodo che ha dato risultati veramente interessanti non solo per la preparazione dei prodotti di disidratazione

(1) Rend. R. Acc. Sc. fis. e mat., 1890; Atti R. Acc. Sc. fis. e mat., 1901; Gazz. chim., XXV.

(2) Gazz. chim. Ital. XXVII, b. e Atti R. Acc. Sc. fis. e mat., 1901.

(3) Rend. Sc. fis. e mat., 1895, Scacchi.

di questi aoidi e di acidi in genere, ma per la preparazione degli eteri [1].

Il metodo particolarmente descritto a suo tempo consiste nello sciogliere i corpi in solventi differenti e opportunamente scelti in rapporto alla temperatura occorrente alla reazione, e nel far agire su quelle soluzioni l'anidride fosforica, evitando per quanto è possibile l'evaporazione dei solventi.

Ciascun termine della coppia di isomeri si è traformato in un anidride prodottasi per eliminazione di acqua tra due gruppi carbossilici in due molecole ed entrambi i termini di ciascuna coppia hanno dato una medesima anidride interna, per eliminazione di una molecola d'acqua tra un carbossile ed un gruppo fenico, trasformandosi nei corpi indonioi.

Ma mentre gli isomeri fenilnitrocinnamici orto f. a 146°, meta f. a 195°, para f. a 143°. subiscono rapidamente la trasformazione in indoni; gli isomeri o. f. a 195°, m f. a 181° e p. a 214°, presen tano maggiori difficoltà; ciò che permette dedurre di avere i primi isomeri la formola cis e i secondi la formola trans. Tale ipotesi viene anche confermata dal comportamento degli isomeri con anilina e con basi analoghe (v. l. c.) nonchè coi mezzi idrogenanti.

L'identità dei fenilnitroindoni preparati dai due termini di ciascuna coppia fa supporre che l'isomero trans si trasformi nel cis.

Da uno solo dei fenilcinnamici si è avuto per ora il fenilindone.

Tutti questi indoni, a differenza di quanto si ammette per i prodotti analoghi ottenuti dagli acidi cinnamici e bromocinnamici, sono non polimerizzati e hanno la formola semplice

$$NO_2-C_6H_4\langle{}^{CH}_{CO}\rangle CH \qquad C_6H_4\langle{}^{CH}_{CO}\rangle CH$$

Applicando il nuovo metodo per la disidratazione all'acido allocinnamico [2] pareva aversi oltre il polimero dell'indone f. a 289° un corpo rosso f. a 170° forse l'indone, che dato il piccolo saggio di prova da uno di noi fatto, non si è potuto ben definire e che non si è avuto occasione di ripreparare, nè per quanto sappiamo fu da altri tentata col nuovo metodo la preparazione.

(1) Atti R. Acc. Sc. fis. e mat., Vol. X, Serie II e Rend. Acc. Sc. fis. e mat., 1900, 1901, 1906.

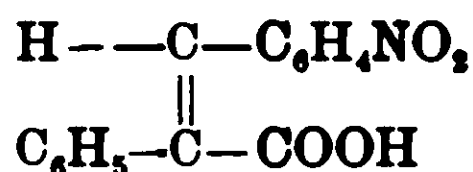
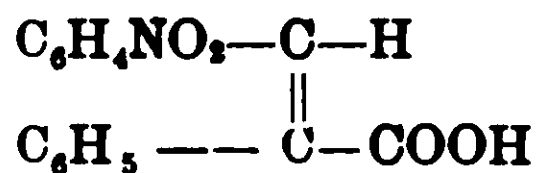
(2) Atti R. Acc. Soc. fis. e mat. 1901.

Ma il fatto non privo d'interesse, e che nel corso delle esperienze si è osservato, è che alcuni di questi indoni subivano per azione della luce (1) un cambiamento dovuto con ogni probabilità ad una polimerizzazione. Così per potere possibilmente chiarire la costituzione di questi importanti corpi della serie indenica e dei composti della serie acrilica si sono intraprese una serie di esperimenti fotochimici, che saranno gradatamente pubblicati.

L'azione della luce fu già da uno di noi sperimentata sugli acidi fenilnitrocinnamici e venne constatato (2) che l'isomero cis f. a 142° del para

$$\begin{array}{l} H\text{——}C\text{—}C_6H_4NO_2 \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_5\text{—}C\text{—}COOH \end{array}$$

si trasforma nel trans

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2\text{—}C\text{—}H \\ \qquad\qquad\ \| \\ C_6H_5\text{ —— }C\text{—}COOH \end{array}$$

non solo, ma che si ha una trasformazione del cis nel trans e viceversa per gli isomeri meta, e tale metamorfosi si ha per azione diretta della luce, senza intervento di iodio, che o non giova, se pur non nuoce alla reazione, mentre l'azione catalitica del carbone pare giovare.

L'azione della luce su composti della serie etilenica è stata sperimentata da parecchi autori su composti derivati dal difeniletilene del tipo $(C_6H_4R)(C_6H_5)(C{=}C(x)H$, $x{=}$alogeno (3); sui composti del tipo $C_6H_4R(C_6H_5)C{=}C(H)COOH$ dallo Stoermer e Friderici (4); dal Paal e dallo Schulze (5) sul cis e trans dibenzoiletilene; dal Perkin (6) sugli acidi metilcumarici e dallo Stoermer in una recente memoria (7) su isomeri di questo tipo, ed è stato dimostrato che non solo può aversi la trasformazione dell'isomero labile f. a bassa temperatura cis nell'isomero stabile f. a più alta temperatura trans,

(1) Atti R. Acc. Sc. fis. e mat., 1900-901.
(2) Gazz. Chim. Ital., XXVII, p. II.
(3) Stoermer, Kippe e Simon (Diss. Rostok 1904, Ber. XXXVII, 4163).
(4) Ber. XLI, 327.
(5) Ber. XXXV, 168.
(6) Jour. Chem. Soc., XXXIX, 409.
(7) Ber. XLII, 4865.

ma anohe l'inverso e questo senza catalizzatori di sorta, alla luce del giorno in alcuni casi, alla luce di una uviol-lamp che secondo lo Stoermer attuerebbe le condizioni richieste per la trasformazione dei composti stabili nei labili.

L'az one della luce agevolata dal bromo trasforma (1) l'acido isoorotonico in crotonico, l'angelico in tiglinico, il maieico in fumarico, per quanto la presenza del bromo è atta a determinare la reazione inversa, così la trasformazione del dibromotiglinioo in dibromoangelico; l'α dibromotolanico in β dibromotolanico.

L'acido maleico si è trasformato per quanto lentamente in fumarico per azione della luce solare (2) e la trasformazione inversa colla uviol-lamp si ebbe dallo Stoermer (l. c.).

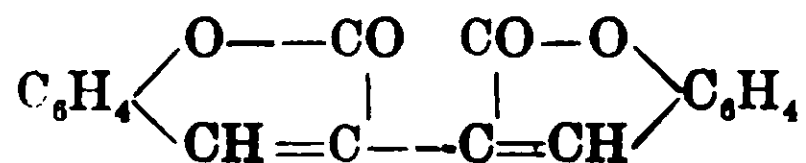
Sull'acido allofurfuracrilico, allocinnamilidenacetico, alloisicinnamico ha sperimentato il Liebermann (3) trasformandoli negli isomeri stabili per azione della luce e servendosi dell'iodo eome catalizzante.

La trasformazione inversa dell'acido cinnamico stabile f. a 133° in soluzione acquosa nell'iso f. a 58° fu attuata dallo Stoermer colla uviol-lamp. nè è improbabile ohe si fosse formato prima l'iso f. a 42°, trasformatosi poi per varii trattamenti nell'isomero f. a 58°.

L'isomero f. a 68° si trasforma nell'identica condizione in acido cinnamico f. a 133°.

Questo comportamento dell'aoido cinnamico in soluzione è diverso da quello dell'aoido cinnam co allo stato solido che per le osservazioni fatte dal Bertram e Kürsten (4) e dal Rieber (5) subisce una polimerizzazione trasformandosi in acido truxillico.

Una polimerizzazione simile (6) è stata osservata per lo stilbene, ohe anche in soluzione si bimerizza e la cumarina che in soluzione alooolica, benzolica e in paraldeide ed anche allo stato solido si trasforma in un polimero, questo parrebbe dovere avere la formola doppia, che potrebbe essere

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup O\text{---}CO & CO\text{---}O\diagdown \\ | & | \\ \diagdown CH=C\text{---} & \text{---}C=CH\diagup \end{matrix}C_6H_4$$

(1) Wilslicenus K. S. ges. Wissensch zu Leipzig. 1895, 489,
(2) Ciamician e Silber. Gazz. Chim. Ital., 1904, b 147.
(3) Ber. XXIII, 2510; XXVIII, 1438 e 1443; XLII, 1027,
(4) Ber. XXVIII, 387.
(5) Ber. XXXV, 2908.
(6) Ciamician e Silber, l. c. 143, 145.

Per la sua struttura la cumarina ha molte analogie coll'indone: nel caso dell'indone si tratta di un prodotto di eliminazione di H_2O tra il gruppo carbossilico e il fenilico, qui di un eliminazione di H_2O tra l'OH sostituito nel fenile e il gruppo carbossilico.

Per quanto ci risulta non vi sono esperienze della luce sull'indone, perciò queste ricerche dovevano riuscire di speciale interesse.

I due indoni sui quali abbiamo attuato le prime esperienze sono il fenilortonitroindone e il fenilparanitroindone.

Il primo dei due è stato ottenuto dall'acido fenilortonitrocinnamico disciolto in cloroformio e bollito con anidride fosforica. In questa preparazione abbiamo sperimentato di lasciare bollire lungo tempo l'acido coll'anidride fosforica in cloroformio, senza osservare la formazione del corpo rosso, il fenil o. n. indone, pure avendo constatato la formazione dell'anidride fenil-ortonitrocinnamica.

Invece basta dopo aver per breve tempo scaldato la soluzione cloroformica con una non grande quantità di anidride, riversarla in un becker di porcellana e aggiungere altra anidride provocando con una bacchetta l'intima miscela della parte liquida colla solida, perchè si abbia una mescolanza che ha tutto l'aspetto di una poltiglia abbastanza fluida, che è l'indice della trasformazione in indone.

Bisognerebbe ammettere o che si determina per l'anidride fosforica uno stato fisico paragonabile allo stato colloidale dei metalli nelle soluzioni, o che si formi un vero e proprio composto tra l'anidride fosforica e l'anidride dell'acido, che rappresenti il termine di passaggio per la trasformazione in indone.

Per quanto si siano tentati dei mezzi meccanici e dei mezzi chimici per isolare questa forma di passaggio, non si è ancora giunti a precisare il fenomeno. Assieme col fenil-ortonitroindone f. a 139° si forma in piccola quantità una sostanza gialla, meno solubile in benzina dell'indone e che fonde tra 200-257°.

Ricristallizzatala frazionalmente dal cloroformio, lasciandone le soluzioni a lenta spontanea evaporazione, si ebbe un deposito costituito da una polvere cristallina gialletta che fondeva a 286°.

La sostanza è insolubile in carbonato sodico, nè si modifica per azione della barite.

Per combustione si ebbe: da gr. 0.156 di sost. gr. 0.3996 di CO_2 e gr. 0,0596 di H_2O.

C=69.85 H=4.24

Questi risultati si avvicinano più alla composizione dell'anidride che dell'indone:

$(C_{15}H_{10}NO_2)_2O$	C=69.2	H=3.88	N=5.38
$C_{15}H_9NO_3$	C=71.71	H=3.58	N=5,57

Ma è bene ricordare che delle anidridi dei due acidi f. o. nitrocinnamici una quella corrispondente all'acido f. a 147° non fu isolata [1], l'altra corrispondente all'acido f. a 195-96° fu isolata e analizzata [2] e fondeva a 126°.

Purtuttavia sia perchè non reagisce col $Ba(OH)_2$ sia per il suo punto di fusione più alto dell'acido saremmo piuttosto indotti a credere ad una forma polimera di una delle due anidride. Per altro ne occorrono quantità maggiori per una ulteriore purificazione e per ulteriore esame, determinandone il peso molecolare.

Azione della luce sul fenil-ortonitroindone.

L'azione della luce su questo composto fu sperimentata prima di tutto sul corpo allo stato solido, esponendolo al sole in recipienti di vetro variamente colorati.

In questi primi sperimenti di saggio non abbiamo creduto dover ricorrere alle soluzioni colorate [3] bastandoci come direttiva il complessivo differente comportamento rispetto quei raggi che traversano i vetri colorati, salvo poi a specificarli in seguito con determinate soluzioni. Si sono usate: una boccia di vetro nero, atta a preservare il nitrato di argento da ogni alterazione, un recipiente azzurro cupo, un recipiente di vetro giallo, un recipiente fatto in modo che la luce filtrasse attraverso una soluzione di carminio, un recipiente di vetro ordinario incolore.

L'esposizione al sole fu fatta lasciando le sostanze al sole per 4 mesi circa, dal 15 luglio all'8 novembre; si partì da un grammo di ciascuna di esse e si ripresero ad esposizione finita con le uguali quantità di cloroformio, che scioglie benissimo il fenilnitroindone non trasformato e assai poco l'indone trasformato.

Nel recipiente nero l'indone si mantenne inalterato. Nell'azzurro

(1) Atti R. Acc. Sc. fis. e mat., 1900.
(2) Atti R. Acc. Sc. fis. e mat., 1900 e Rend. R. Acc. Sc. fis. e mat., 1906.
(3) Gazz. Chim. XXXII, b, 535.

la trasformazione avvenne per $^{2}/_{5}$ circa della sostanza. Nel rosso e nel giallo per $^{1}/_{3}$ circa. Nei recipienti bianchi per $^{4}/_{5}$.

Dobbiamo però osservare che per quanto si agitassero ogni giorno i recipienti, le condizioni migliori di esposizione sono realizzate, quando la sostanza viene esposta al sole in strato sottilissimo in recipienti scoverti; in queste condizioni non in mesi, ma in poche ore nei mesi caldi di luglio o di agosto si ha la trasformazione quasi completa.

La trasformazione è resa evidente dal mutamento di colore del fenilnitroindone, che da rosso caratteristico diventa bianco leggermente giallognolo.

Il coefficiente di solubilità del nuovo prodotto nei varii solventi è minimo e in questo ricorda il truxone dell'acido cinnamico.

Cristallizzato dal cloroformio o dal benzolo nei quali è pochissimo solubile, si ha per raffreddamento la separazione degli aghetti micacei. È difficile precisare il punto di fusione determinato coi termometri ad azoto compresso, si osserva che alla temperatura di fusione questo corpo tende a decomporsi, e perciò con riscaldamento lento la sostanza si decompone senza fondersi carbonizzandosi lentamente, con un riscaldamento rapido fonde decomponendosi attorno 320-325°.

Quando si scalda in tubo da saggio si osserva sulle pareti del tubo una distillazione del prodotto, e la piccola parte sul tubo assume un colore rosso, ma la connata tendenza del prodotto ad annerirsi e decomporsi non permette bene di controllare le modificazioni.

Avendo una volta scaldato rapidamente in tubo da saggio a fiamma diretta questo corpo fino a fusione s'isolò una sostanza bruna solubile in acido acetico e rimase indisciolta in questo solvente una parte, che aveva l'apparenza cristallina e si comportava per fusione come la sostanza primitiva.

Per combustione del prodotto di trasformazione alla luce dell'indone si ebbe:

Da gr. 0,2525 di sost. gr. 0,6611 di CO_2 e gr. 0,0902 di H_2O.

71,40

3,96

Cifre corrispondenti alle percentuali richieste per il nitrofenilindone.

Tatto porta a credere si tratti di un polimero, ma quale è la sua grandezza molecolare?

Una determinazione crioscopica in veratrolo fatta per l'o. f. nitroind ,ne e tre derminazioni ebullioscopiche in cloroformio hanno confermato la forma molecolare semplice.

Costante 64

Solvente	Conc.	Abbass.	Coeff. d'abb.
Vetrarolo	0,97	0,235	0,24

Peso mol. tr.	Peso mol. calc. per $C_{15}H_9NO_3$
266	251

Costante in volume 26

Solvente	Concentr.	Innalz. osserv.	Coeff. d'innalz.	Peso m. tr.
$CHCl_3$	2,14	0,2	0,093	279
	1,61	0,15	0,093	279
	2,13	0,22	0,103	253

Ma la poca solubilità del prodotto trasformato alla luce ha reso inutile i tentativi di determinazione per il suo peso molecolare.

La sostanza bollita in soluzione benzinica con fenilidrazina, dette un deposito di aghi micacei con l'aspetto e con il punto di fusione della sostanza primitiva.

Avendo bollito in soluzione benzolica il prodotto col PCl_5 e precipitando coll'etere di petrolio, si ebbe la sostanza immodificata ed immodificata rimane, se si fonde col PCl_5, anzi essa tende a sublimare prima ancora che la massa si fonda, ma anche facendo cadere il PCl_5 nella massa mentre tende a fondersi, non si è isolato che prodotto immodificato o semplicemente abbrunito.

Invece il f. o. nitroindone primitivo f. a 139° non si clorura se scaldato in solvente col PCl_5, ma fuso con lo stesso si trasforma nel prodotto biclorurato f. a 260°; si ebbe per contenuto in Cl:

Da gr. 0,0927 gr. 0,0651 di Ag. pari a gr. 0,02139 di Cl; per cento Cl 23,07:
calcolato per $C_{15}H_9NO_3$

$$Cl\ \% = 23,20$$

Parrebbe dunque che le proprietà chetoniche del prodotto di trasformazione sono per lo meno notevolmente attenuate, se non completamente scomparse, cosa che non si ha pel truxone, che si combina con la fenilidrazina, e si clorura per azione del PCl_5.

Azione della luce sul fenilortonitroindone sciolto in soluzione.

Ancora più complessa è la reazione se il fenilinitroindone viene esposto al sole dopo essere stato disciolto in solventi. I solventi sperimentati sono stati l'etere, il benzolo, il cloroformio, il tetracloruro di carbonio, l'alcool, l'acetone.

Per tutti questi solventi furono fatti dei saggi di prova. Si constatò così che appena le soluzioni sono messe al sole dopo breve tempo cominciano a lasciar separare dei depositi il cui coefficiente di solubilità verso i solventi è minimo.

Da una soluzione benzinica di 3 gr. d'indone si raccolse dopo sette giorni (16-23 agosto 1909) gr. 1,8 di un deposito costituito da granuli cristallini f. a 218-19° d'un giallo lievemente arancione, di cristalli più grossi di un giallo più chiaro f. a 260-270° e di una polvere non fondente a 300°.

Essendosi rotta la boccia con le acque madri si rimise a reagire un gr. di f. n. indone in benzolo e si ebbe dopo tre giorni, dal 27 agosto al 30 un deposito costituito da granuli cristallini fondenti verso 200° e da cristalli micacei non fondenti a 300°.

Per ulteriore esposizione al sole durata fino al 28 settembre, (durata di esposizione che è per altro inutile) si ebbero delle mescolanze polverose gialle f. a 210-250°. In complesso quantitativamente la sostanza depositata corrispondeva a quella messa a reagire.

In soluzione cloroformica essendo stato disciolto un gr. si ebbe un primo deposito cristallino giallo di circa 0,4 gr. fondentr verso i 210°, un secondo e terzo polveroso gialletto, fondenti verso i 220° con un tempo di esposizione pari a quello ricordato per la soluzione benzolica.

In un altro saggio in cui 3 gr. d'indone erano stati disciolti in cloroformio dal 15-23 agosto si depositarono gr. 1,5 di sostanza cristallina gialletta f. attorno 229°. Il resto della sostanza in parte

si depositava, in parte si ricavava per distillazione del solvente con punti di fusione non buoni, fondendo verso i 226° e sopra i 300°. Anche nel deposito ottenuto dal cloroformio si osservava la presenza di cristallini non uniformi per colore e per aspetto.

In soluzione acetonica un gr. d'indone dopo la esposizione al sole dal 19 al 23 agosto lasciò depositarsi delle masse cristalline giallette di gr. 0,5 f. a 218-219° e il resto della sostanza o si depositava per ulteriore azione del sole o si ricavava per distillazione del solvente e si ebbero masse cristalline e polvere fondenti attorno i 219°.

Dalla soluzione alcoolica si ebbero depositi polverosi gialletti fondenti verso 220°.

Dalla soluzione eterea, mescolanze polverose cristalline che in massima fondevano attorno i 220°.

Dall'insieme di questo esame si potette argomentare, che in tutti i solventi si attua la trasformazione dell'indone non in unico corpo, ma in una mescolanza di corpi di difficilissima separazione, data la loro poco solubilità nei vari solventi e la poca differenza di solubilità tra i costituenti le mescolanze.

Occorreva perciò operare su quantità maggiore e circoscrivere la scelta dei solventi.

Si scelse l'etere, il benzolo e il cloroformio, dai quali, avendo dalle prove di saggio, avuto delle sostanze meglio cristallizzate, pareva più possibile il realizzare anche una separazione meccanica.

Azione della luce sulla soluzione eterea del f. o. n. indone.

Dall'etere si ebbe dal 22 dicembre fino al 16 gennaio 1910 prima un deposito di sostanza finemente cristallina fondente verso 222°, eliminato il quale, se n'ebbe un secondo, costituito da cristallini lamellari fondenti a 215-18° e da cristalli più scuri arancioni fondenti verso 280°.

Il tutto misto a polvere fondente tra 210-240°.

I cristalli lamellari isolati meccanicamente non sono cristallograficamente determinabili, perchè presentano delle facce laterali pieni di solchi e corrosioni; essi appaiono come tavole a contorni esagonali, alquanto allungate secondo una direzione. Estensione retta rispetto la direzione di allungamento. Pleocroismo insensibile.

Da gr. 0.2074 di essi si ebbero gr. 0,5515 di CO_2 e gr. 0,0773 di H_2O e per cento:

$$C = 72,52$$
$$H = 4,14$$

percentuali che si avvicinano a quelle richieste dall'indone.

I cristalli gialli-arancione, ohe accompagnano i lamellari presentano generalmente delle facce a parquet, per cui le misure si rendono assai malagevoli e non tali da poter fondare su di esse un criterio sicuro. Malgrado ciò si è tentato la misura di un cristallo probabilmente monoclino. Pleocroismo dal giallo arancione al quasi incolore.

Analizzati, mescolati ancora a frammenti di cristalli lamellari si ebbe:

Da gr. 0,2211 di sostanza gr. 0,5835 di CO_2 e gr. 0,0847 di H_2O.

Da gr. 0,1310 di sostanza $V\frac{18^0}{755}$ cc. $6,1 = V\frac{0^0}{760}$ 5,5 cc. di N

e per cento

$$C = 71,97$$
$$H = 4,25$$
$$N = 5,25$$

Per quanto si siano tentate le cristallizzazioni frazionate da vari solventi, le mescolanze restano sempre tali, nè questo reca meraviglia, perchè tutti questi prodotti sono pochissimo solubili negli ordinari solventi, come lo dimostra il modo della loro formazione. Abbiamo perciò pensato di ricorrere ad un altro mezzo, alla fusione. avendo constatato un differente comportamento alla stessa dei componenti questa mescolanza.

Infatti i cristalli tabulari f. a 218° si trasformano nell'indone primitivo ed anzi a tal proposito si constatò una certa oscillazione di qualche grado nella temperatura di fusione, perchè a secondo il modo col quale si procede al riscaldamento la fusione che strettamente parlando è da considerarsi come la trasformazione del corpo, avviene più o meno rapidamnte.

I cristalli arancioni f. a 280° non pare subiscano alcuna trasformazione.

Attuata sulle mescolanze la fusione tutta la sostanza f. a 218° si è trasformata in f. o. nitroindone facilmente eliminabile, data la sua solubilità in cloroformio. Nelle porzioni meno solubili si sono ritrovati due corpi diversi: l'uno f. a 280°, che può rioristallizzarsi dal $CHCl_3$ o dal C_6H_6, l'altra meno solubile in questi due solventi, che fonde attorno 320°.

Quest'ultimo corpo è perfettamente identico a quello che si ha per l'esposizinne dell'indone allo stato solido al sole.

Invece il corpo f. a 280°, se rioristallizzato dalla benzina, vi si addiziona, ma tende addizionandovisi ad eliminarla in quantità diversa, come sarà meglio detto appresso.

Infatti da gr. 0,1572 di una porzione si ebbero gr. 0,4266 di CO_2 e gr. 0,0772 di acqua per cento:

$$C = 74,01$$
$$H = 5,45$$

Per un'altra porzione invece precipata con etere di petrolio dal benzolo si ebbe da gr. 0,2229 di sostanza gr. 0,5887 di CO_2 e gr. 0,0986 di H_2O e per cento:

$$C = 72,02$$
$$H = 4,91$$

Le tre sostanze isolate sono dunque l'una f. a 218° e l'altra attorno 320°, la terza a 280°. Quest'ultima atta ad addizionare benzolo.

Per $C_{15}H_9NO_3 + C_6H_6$

$$C = 76,59$$
$$H = 4,55$$

In alcune combustioni si ha un eccesso di idrogeno forse per la necessità di prolungare la corrente di ossigeno per la completa combustione del prodotto; o perchè i prodotti non sono stati a sufficienza seccati per tema di variarne la composizione.

Avendo tentata la combinazione con fenilidrazina della parte f. a 218° e di quella f. a 280°, e di quella f. attorno 320°, i punti di fusione rimase immutati e la sostanza pare non si combini.

Azione della luce sulla soluzione benzolica del fenil o. n. indone.

Anche in benzolo si misero a reagire 12 gr. dell'indone sciogliendoli in mezzo litro di benzolo. Dal 22 dicembre al 31 si ebbe deposito di cristalli micacei fondenti al di sopra di 300° e di granuli giallo-arancione f. attorno 220°, che costituiscono in buona parte il deposito ed in seguito si andarono formando altri cristalli micacei e cristalli giallo-arancioni con polvere cristallina. Attraverso stacci a reti diverse si potettero anche da queste mescolanze isolare dei cristalli arancioni f. tra 275-280°.

Dobbiamo qui osservare che in altra esposizione alla luce si potettero avere dei cristalli fondenti attorno 270°, cristalli che presentavano la caratteristica di mutare il loro splendore vitreo in porcellanico, se lasciati a loro stessi. I cristalli micacei f. verso 320° con decomposizione appaiono come tavolette rettangolari con splendore sericeo, con estensione retta rispetto la direzione di allungamento.

Analizzati hanno dato da gr. 0,1830 gr. 0.4878 di CO_2 e gr. 0,0717 di H_2O e per cento:

$$C = 72.69$$
$$H = 4,35$$

I cristalli granulari f. a 220° non sono che aggruppamenti di piccolissimi cristalli; nel fondere si trasformano nel primitivo indone.

Da gr. 0,2017, gr. 0,5331 di CO_2 e gr. 0,0755 di H_2O.

Da gr. 0,1375 $V \frac{20^0}{756,3}$ cc. 7,2 = $V \frac{0^0}{760}$ cc. 6,9 di N.

$$C = 72,08$$
$$H = 4,15$$
$$N = 6,27$$

I cristalli f. a 275° devono avere la proprietà di addizionare la benzina e parzialmente eliminarla col tempo tempo come lo dimostra l'opacità, che assumono i cristalli che sono in principio di splendore vitreo.

Analizzate alcune porzioni di esse si ebbe:

Da gr. 0,2075, gr. 0,5618 di CO_2 e gr. 0,0860 di H_2O.

Da gr. 0,2118, gr. 0,5667 di CO_2 e gr. 0,0918 di H_2O.

Da gr. 0,1438, gr. 0,3849 di CO_2 e gr. 0.0597 di H_2O.

Rioristallizzati questi cristalli dal benzolo e analizzatili, quando conservavano il loro splendore si ebbe:

Da gr. 0,0842, gr. 0,2361 di CO_2 e gr. 0,0426 di H_2O e per cento:

	I	II	III	IV
C	73,83	72,96	72,99	76.47
H	4,60	4,81	4.61	5,62

Per $C_{15}H_2NO_3 . C_6H_6$

$$C = 76,59$$
$$H = 4,55$$

Così viene confermata l'addizione e l'eliminazione della benzina a questo prodotto, che è simile a quello già ottenuto dall'etere. Pel punto di fusione il 280° deve essere considerato come quello della sostanza priva di benzina, perchè la stessa viene perduta dal corpo di prima di fondersi, come si rileva dallo scoppiettio e dall'appannamento dei cristalli per riscald mento.

Anche per i depositi della benzina come per quelli dell'etere, la fusione trasforma la sostanza f. verso 218° in indone, che viene eliminato con cloroformio, lasciando immodificata la sostanza f. a 280° e quella f. a 300°, che si separano tra loro col trattamento già ricordato per l'etere cioè colla cristallizzazione frazionata con benzina o con $CHCl_3$.

Per combustione il prodotto f. attorno 320°, isolato per fusione cristallizzato dalla benzina dette

Da gr. 0,1772, gr. 0,4650 di CO_2 e gr. 0,0598 di H_2O; per cento:

$$C = 71,56$$
$$H = 3,74$$

In conclusione dai depositi della soluzione benzolica del f. o. n. indone si sono separate 3 porzioni.

L'una fondente a 218°, l'altra a 280°, e la terza attorno i 320°,

f. o. n. indone in cloroformio.

L'o. n. f. indone si scioglie abbastanza in cloroformio, cosicchè i 200 cc. di solvente sono sufficienti per gr. 12 di prodotto tuttavia si diluì la soluzione; già nei saggi fatti precedentemente si era osservato la separazione di una massa cristallina costituita da cristalli più chiari e più giallognoli f. tra i 210-220°; la massa fusa non era perfettamente limpida, come si è di solito constatato nelle fusioni delle mescolanze, se portate non oltre 220°.

In quest'ultimo saggio il deposito raccolto dopo un esposizione alla luce in soluzione di cloroformio, durata dal 22 dicembre fino al 7 gennaio, ha dato per combustione questi risultati:

Da gr. 0,2256 gr. 0,5865 di CO_2 e gr. 0,0852 di H_2O.

Da gr. 0,1721 gr. 0,4529 di CO_2 e gr. 0,0651 di H_2O.

Da gr. 0,1423 $V \frac{20^0}{760}$ cc. 7 = $V \frac{0^0}{76}$ cc. 6,3 di N.

e per cento:

C = 70,9		71,76
H = 4,15		4,20
	N = 5,52	

La cristallizzazione frazionata non permette la separazione dei prodotti costituenti questa mescolanza, ma ricorrendo alla fusione verso i 230° una parte della massa si trasforma in indone eliminabile al solito con un trattamento a freddo con $CHCl_3$. La parte meno solubile in $CHCl_3$ per cristallizzazione frazionata dalla benzina dette nelle porzioni più solubili il corpo f. a 280°, nelle meno solubili il corpo fondente attorno 320°.

Non si potettero avere cristalli misurabili.

Le tre porzioni isolate corrispondono per le loro propietà pei punti di fusione alle porzioni isolate dalle soluzioni eteree e benziniche. I risultati analitici per la mescolanza ne confermano la composizione.

o. n. f. indone in CCl_4.

Anche dal CCl_4 per esposizione alla luce si hanno mescolanze di cristalli allungati giallo-chiaro con splendore vitreo f. a 280°, cristalli che una determinazione cristallografica fa supporre siano

monoelini, e granuli osistallini non determinabili opachi f. a 225°. La mescolanza analizzata dette percentuali basse in carbone.

Da gr. 0,1810 di granuli f. verso 225° gr. 0 4496 di CO_2 e gr. 0,0638 di H_2O.

Da gr. 0,1826 della medes. porz. gr. 0,4505 di CO_2 e gr. 0 0656 di H_2O.

Da gr. 0,1756 di cristalli f. a 280° gr. 0,4129 di CO_2 e gr. 0,0590 di H_2O.

	I	II	III
C	67,74	62,28	64,12
H	3,91	3,99	3,73

Un saggio qualitativo mostra che tutte le porzioni contengono cloro, ma trattandosi di mescolanze e di porzioni non bene isolate non si può per ora dire del contenuto in CCl_4, che probabilmente si collega con qualcuna delle sostanze costituenti i depositi e forse coi cristalli f. a 280° così come già si è osservato per la benzina.

Anche dalle soluzioni alcooliche del o. n. f. indone si ha come già si è detto per azione della luce la metamorfosi della sostanza con formazione di mescolanze di corpi f. attorno 220°, ma di questi, come dei depositi ottenuti con CCl_4 e acetone, sarà il caso di parlarne quando le esperienze saranno compiute.

Azione della luce sul f. p. n. indone.

Questo corpo, come è stato già detto altrove, si prepara con maggiore facilità dall'isomero f. p. n. cinnamico f. a più bassa temperatura (142°) e con minor facilità dall'altro isomero fondente a 214°.

Fonde a 217° e si presenta in tavolette romboidali, di un bel colore scarlatto. Esso non pare subisca modificazioni di sorta, se esposto alla luce allo stato solido. Se invece se ne fa la soluzione in benzina, in cloroformio, in acetone, o in altri solventi, per azione della luce si ha il graduale passaggio della sostanza rossa in sostanza bianca, poco solubile nei solventi, così, come si è constatato per l'isomero orto.

La nuova sostanza o per dir meglio la mescolanza delle nuove sostanze, che costituiscono i depositi della esposizione alla luce in

solventi del f. p. n. indone, fondono attorno a 227-30°, rimanendo la sostanza fusa sempre un po' torbida.

Dalla soluzione benzinica si ebbero dei piccoli prismi vitrei misti a cristalli setosi f. a 227-29°. I cristalli vetrosi fondono verso 280°. Si ebbero mescolanze che hanno una percentuale piuttosto alta in carbone, corrispondente pel C a 74 e per l'H a 4; questa percentuale alta è dovuta al fatto, che anche qui per deposito della benzina si hanno corpi addizionati ad essa; infatti la combustione dei cristalli vetrosi, purificati ricristallizzandoli dalla benzina e fondenti sopra 300° ha dato:

Per gr. 0,0958 di sost. 0,2674 di CO_2 e gr. 0,0485 di H_2O pari a

$$C = 76.12$$
$$H = 5.6$$

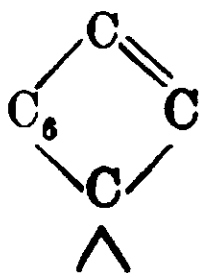
Invece gli aghi setosi f. a 229° hanno dato per gr. 0,1194 di sost. gr. 0,3118 di CO_2 e gr. 0,0479 di H_2O per cento:

$$C = 71.2$$
$$H = 4.4$$

Dal saggio nell'acetone ed in $CHCl_3$ si ebbero anche depositi fondenti attorno 229° costituiti da mescolanza di corpi che assai probabilmente sono i medesimi trovati già nei depositi benzinici.

Peraltro questi studi sono ancora in corso.

Data la costituzione del fenilortonitroindone e paranitroindone ci troviamo in presenza di un corpo, che è caratterizzato da una costituzione ciclica

$$\begin{array}{ccc} & C & \\ \diagup & & \diagdown\!\!\diagdown \\ C_6 & & C \\ \diagdown & & \diagup \\ & C & \\ & \wedge & \end{array}$$

dalla presenza di un gruppo CO, dall'esservi un doppio legame etilenico ed infine dall'avere nel nucleo benzinico sostituito un gruppo NO_2.

Chi sa quanto e variamente agisca in virtù di queste varie funzioni la luce sui corpi [1], comprenderà quanto difficile riesca

[1] Paternò, Gazz. Chim. ital., 1909, a, 237.

la determinazione della costituzione dei prodotti finali, sopratutto quando essi sono molteplici, come nel caso in esame.

Infatti, come composto ciclico con e senza doppio legame, può subire per idrolisi un'apertura di anello con formazione di acidi e di aldeidi come per il mentone ([1]) pel cicloesanone ([2]) per il diidrocarvone ([3]) per la canfora ed il fencone ([4]) idrolisi che potrebbe essere determinata tra le molecole dello stesso corpo, con formazione di prodotti complessi, e per azione di alcuni solventi come l'alcool, o dalla presenza di piccole quantità di acqua nei solventi.

Nel caso del carvone si ha per azione della luce la formazione di un isomero, così come si ha un polimero nel caso, già ricordato, della cumarina, esempi entrambi di reazioni determinantisi nella molecola o tra le molecole del corpo reagente.

La reazione del gruppo CO è una di quelle forse meglio studiate in rapporto ai corpi reagenti alla luce.

I chetoni aromatici e le aldeidi fatte reagire tra loro e con acidi, eteri, alcooli, idrocarburi ([5]) mostrano le proprietà di ridursi trasformando il gruppo CO in gruppo $HO - \overset{|}{C} -$, acquistando così una capacità additiva che si esplica tra le molecole del chinone e dell'aldeide ridotti come avviene per il benzofenone e per l'aldeide benzoica rispettivamente mutantisi in benzopinacone ed idrobenzoino o tra essi ed i residui dei corpi disidrogenati, esempi per gli acidi con il gruppo $- \overset{|}{C}H_2$ dal benzofenone col fenilacetico il trifenilattico e coll'acetato di benzile il derivato acetilico del trifenilglicol ([6]).

In alcuni casi il gruppo CO mutandosi in $\overset{|}{C} - O -$ dà luogo a composti nei quali il tramite intramolecolare di unione è rappresentato dall'ossigeno, come sembra provato con gl'idrocarburi non saturi del tipo dell'amilene ([8]) ed è ammesso con altri corpi, non escluso gli eteri ([7]).

([1]) Ciamician e Silber, Ber. XL, 2415.
([2]) Ciamician e Silber, Ber. XLI, 1071.
([3]) Ciamician e Silber, Ber. XLI, 1928.
([4]) Ciamician e Silber, Ber. XLIII, 1840.
([5]) Ciamician e Silber, Gazz. Chim. ital., 1902, a, p. 218 e 1904, b. p. 129.
([6]) Paternò-Chieffi-Forti-Forli, Gazz. Chim. ital., b, 1910, p. 321 332.
([7]) Paternò e Chieffi-Traetta-Mosca, Gazz. Chim. ital., 1909, a, p. 341 e 449.

Non meno complessa è la reazione con gli idrocarburi saturi e con gli omologhi della benzina (1) che disidrogenandosi dan luogo alla riduzione del chinone ed i residui o danno olefine, o si polimerizzano o si addizionano al chetone per dar luogo ad un alcool terziario, come risulta anche dalle esperienze del Ciamician e Silber (2).

Il gruppo NO_2 tende a trasformarsi in gruppo nitroso, ciò che fu dimostrato per la nitrobenzaldeide anche a secco e in soluzione benzinica dando acido nitroso benzoico (3). Quando non subisce una riduzione maggiore come nel caso dei nitrobenzoli e omologhi che si trasformano in soluzione alcoolica in anilina o basi analoghe.

Dalla esposizione delle nostre esperienze compiute colla luce sul fenilortonitroindone sciolto in varii solventi è risultato che senza dubbio sia in soluzione etera, sia in soluzione benzinica, sia in soluzione cloroformica si seperano tre corpi, tutti bianchi allo stato puro, tutti con temperatura superiore a quella di fusione dell'indone del quale derivano (218°-280°-320°), tutti poco solubili negli ordinari solventi, perciò difficili a cristallizzarsi per quanto abbiano notevole tendenza a prendere belle forme cristalline.

Per quel che riguarda la loro azione sulla fenilidrazina, pare che essi non vi si combinano e tanto meno si è potuto avere la sostituzione con due atomi di cloro all'ossigeno.

Mentre è noto che il truxone ottenuto dall'acido α truxillico e dall'acido allocinnamico si comporta con tutte le proprietà di un chetone, dando il cloruro del truxone ed il fenilidrazone e l'anilide del truxone (4).

Questo fatto potrebbe in certo modo fare ammettere che l'ossigeno chetonico abbia assunto altra funzione nella modificazione alla luce del fenilnitroindone.

Uno dei prodotti che si ottiene dalla esposizione alla luce in solventi, si ottiene anche esponendo alla luce il fenilortonitroindone a secco, in tal caso si forma un solo prodotto.

(1) Paternò e Chieffi, Gazz. Chim. ital., 1909, b, p. 415.
(2) Ber. XLIII, 1536.
(3) Ciamician e Silber, Gazz. Chim. ital., 1903, a, p. 354.
(4) Ber. XXII, p. 784.

Tutte queste sostanze hanno mostrato di avere la stessa composizione centesimale con risultati sufficientemente esatti, per quanto lo ha permesso la purezza dei prodotti, che hanno dovuto essere spesso esaminati così come si depositavano, per essere sicuri di non indurre modificazioni con l'uso dei solventi e con il riscaldamento.

Uno solo dei tre corpi ha mostrato di addizionarsi alla benzina e forse non è improbabile abbia ad addizionarsi ad altri solventi. Dei tre corpi i due fondenti a più elevata temperatura hanno mostrato di essere più stabili, l'altro quello fondente a 218° ha mostrato di trasformarsi nell'indone primitivo per fusione. In virtù di tale proprietà si è potuto attuare la separazione dei tre corpi.

Se siano dei polimeri non è possibile affermarlo con sicurezza non conoscendosi il peso molecolare difficile a determinarsi, data l'insolubilità nei solventi.

Ma è bene ricordare che dal fenilindone preparato da uno di noi dall'acido fenilcinnamico isomero, si è avuto per azione della luce una trasformazione analoga a quella del fenilortonitroindone, isolandosi un corpo fondente al disopra di 300°, che dette risultati coi metodo Raoult, corrispondenti al peso molecolare di un dimero.

Non è improbabile che qualcuno dei prodotti nuovi sia un bimero, e che tale forse sia il prodotto di trasformazione f. attorno 320° del fenilortonitroindone esposto alla luce allo stato solido e che analogamente al truxone dell'acido cinnamico ed al polimero della cumarina, possa considerarsi come derivato del tetrametilene.

Ma sia il fatto che la formula del truxone è ancora sub iudice, sia la mancanza dei caratteri dell'ossigeno carbonilico, fanno accettare con riserva tale ipotesi.

L'analogia con il fenilindone escluderebbe l'intervento del gruppo NO_2, tanto più che la trasformazione del gruppo nitrico nel nitroso avrebbe dovuto generare per ossidazione del CO sostanza con proprietà acide, ciò che non è confermato dalle reazioni dei corpi isolati d'altra parte una trasformazione di tal genere è poco probabile data la natura dei solventi e la natura dei gruppi costituenti l'indone

Resta allora da ammettersi una polimeria con l'intervento dell'ossigeno carbonilico e forse con la contemporanea scissione del doppio legame, in tal caso si avrebbero dei composti, nei quali le

due valenze messe in libertà dal carbonile, saturerebbero le valenze non sature dal gruppo etilenico di un altra molecola d'indone, comportamento che ricorderebbe quello del benzofenone con l'amilene (l. c.).

Una riduzione nel seno stesso della molecola è difficile ad ammettersi, perchè i gruppi in essa contenuti mal si prestano a tale funzione.

In ogni modo visto che si hanno composti diversi occorreva prima di tutto trovare il modo di isolarli e purificarli, ciò che è stato non lieve compito.

Isolatili la constatazione della singole reazione specifiche, ci permetterà venire rapidamente a delle conclusioni sulla costituzione di questi corpi così interessanti, che potranno permettere di risolvere il problema della costituzione dei composti fin'ora conosciuti di questo tipo.

L'indone dal quale si parte è intensamente colorato mentre lo sono ben poco gli acidi dai quali questi indoni derivano, e non lo sono affatto i prodotti dopo l'esposizione alla luce.

Nel primo caso la chiususa dell'anello tra il gruppo CO ed il gruppo fenico determina la colorazione, nel secondo la scissione del medesimo anello o la saturazione delle doppie valenze o la metamorfosi dell'ossigeno del gruppo CO possono spiegare il cambiamento del colore.

Nulla giova in questa difficile quistione come gli studi comparativi. Ci proponiamo perciò di esaminare contemporaneamente tutti quegli indoni, che ci riuscirà preparare, di sottoporre essi nonchè le anidridi degli acidi di questa serie all'azione della luce, completando le esperienze colla luce di una lampada a mercurio, che potrebbe dare dei risultati speciali sugli acidi di questa serie, se le supposizioni dello Stoermer sono giuste.

Napoli, Istituto Chimico della R. Università, dicembre 1910.

L'Essenza della Santolina Chamaecyparissus L.

Nota I di L. FRANCESCONI e SCARAFIA

(*Giunta il 16 marzo 1911*).

Caratteri e composizione.

La Santolina Chamaecyparissus L. appartiene alla famiglia delle composite. Volgarmente è chiamata *Santolina, cipresso degli orti, crespolina.* E' pianta perenne, suffrutticosa, medicamentosa, ornamentale, da piena terra.

Descrizione botanica — Foglie completamente sviluppate, a denti lunghi al più due millimetri in 4 o 6 file ed in piani differenti. Fiori gialli o cedrini, in infiorescenze a capolino.

Cresce nei luoghi aridi, sassosi e per lo più calcarei della regione mediterranea e submontana in Liguria, Toscana, presso Viterbo, nell'Abruzzo, nel Salernitano, in Sardegna, in Corsica e in Sicilia. Si coltiva nei giardini per fare i bordi alle macchie ornamentali.

Si moltiplica per seme e per talea. Odore penetrante.

E' usata come insettifuga, specialmente per allontanare le tarme dagli abiti e dalla biancheria.

Localizzazioue dell'essenza nella pianta.

Lo studio della localizzazione fu fatto specialmente nel caule e nelle foglie fresche.

I preparati, tutti da materiale fresco, furono trattati con i soliti reattivi delle essenze; e con gli stessi reattivi si fecero saggi sull'essenza integrale estratta dalla pianta, a titolo di controllo. — Reattivi adoperati: Acido osmico,in soluzione dall'1.5 al 3 %. Soluzione di $FeCl^3$. Soluzione idralcolica di Sudan III

Questo ultimo reattivo serve bene nelle prime osservazioni, giacchè colora in un rosso più vivo il punto del preparato in cui l'essenza è localizzata.

Riguardo al cloruro ferrico è opportuno notare ohe la colorazione verde oupo-intensa, che dà con le essenze, riscontrasi anche quando sono presenti fenoli eco.

Buoni risultati si ottengono con l'acido osmico che in presenza dell'olio dà una caratteristica colorazione nera, dovuta alla precipitazione di osmio metallico, provocata dall'essenza.

Dalle varie osservazioni eseguite, di studio e di controllo, ecco quanto risulta.

Il caule della santolina è di una struttura caratteristica, per l'abbondanza dei tessuti collenchimatici che contribuiscono a renderlo resistente. Il cilindro corticale è distinto da quello centrale da un cambio ben differenziato, decorrente fra due strati di cellule collenchimatiche, in cui sono immersi i fasci fibro-vascolari. Il cilindro corticale ha un'epidermide coperta da numerosissimi peli ramificati, pluricellulari, sterili per la massima parte.

Vi sono dei peli glandulari formati da grosse cellule a contenuto granulare, con gocciole oleose, sostenuti da cellule che sporgono alquanto dallo strato epidermico più estremo.

Questi peli si colorano intensamente con i reattivi indicati e fungono da glandole escretrici. Se ne notano alcuni conservanti la forma di coppa, vuoti all'interno, costituiti cioè dalla sola membrana cellulare. Questi, naturalmente, non dànno alcuna reazione.

L'epidermide è coperta da uno strato distinto di cutina, che ne segue tutte le anfrattuosità. Con i reattivi soliti la cutina assume una discreta colorazione, la quale, secondo lo Charabot, più che all'essenza è dovuta ai grassi contenuti nella cutina stessa.

Le cellule epidermiche, che hanno una membrana alquanto ispessita e una sezione rettangolare, dànno una reazione negli strati medi; nessuna reazione in quelli sottostanti, che non contengono essenza.

Nella regione floematica dei fasci vascolari, e in qualche raro caso anche nello xilema, si nota qualche areola che reagisce; probabilmente si tratta di vasi che contengono l'essenza. La reazione manca assolutamente nella zona del cambio.

Il cilindro centrale è formato di cellule collenchimatiche nella parte esterna; e nella interna di cellule grandi e vuote costituenti un midollo ben distinto.

In complesso la quantità di essenza contenuta nel caule è piccola.

Al contrario l'essenza si trova in notevole quantità nelle foglie. Queste hanno una struttura piuttosto anormale. Non essendo

laminari, i tessuti non sono così differenziati come nelle foglie ordinarie. Tuttavia si distingue in esse un'epidermide soprastante ad un tessuto a palizzata abbastanza ben definito, formato di cellule allungate e cilindriche, ricchissime di cloroplasti.

Sotto al tessuto a palizzata, verso il centro della foglia, comincia un parenchima lasso, spugnoso, a cellule irregolari, delimitanti delle cavità notevoli.

Tra questi tessuti sta il sistema vascolare, con nettissimi tubi a spirale e punteggiati, e con qualche tubo cribroso.

Le cellule epidermiche sono spesso fornite di peli sterili o glandulari. Queste cellule contengono moltissima essenza, a giudicarne dalla colorazione intensa che assumono con i vari reattivi, colorazione intensa dànno ancora le cellule del tessuto a palizzata; debole, invece, quelle del tessuto lasso sottostante.

Nella regione dei fasci fibro-vascolari si notano grandi zone, di solito allungate, parallele ai vasi stessi, piuttosto regolari nei contorni, e che dànno le reazioni caratterizzanti l'essenza. Probabilmente si tratta di vasi escretori o circolatori, che sotto l'azione del rasoio sezionatore si dilatano, versando il contenuto; ed infatti in alcuni preparati, ottenuti senza che il rasoio toccasse i vasi, si sono notati questi colorati intensamente e con la caratteristica forma di vasi decorrenti a leggera spirale, con accrescimenti centripeti della membrana, di forma un po' dissimile da quella degli accrescimenti dei vasi comuni.

Probabilmente questi vasi di forma caratteristica costituiscono un sistema circolatorio speciale dell'essenza, non esclusivo, peraltro, perchè anche vasi comuni scalariformi danno le reazioni dell'essenza.

Riepilogando, l'essenza è localizzata specialmente nei tessuti epidermici e nel palizzata delle foglie. tessuto, come sappiamo, a funzione essenzialmente assimilatrice.

Estrazione dell'essenza.

Per l'estrazione dell'essenza si è usato un comune alambicco da distillazione; quello del Laboratorio chimico della R. Scuola Enologica, la cui cucurbita ha una capacità di litri 15 circa.

Riempita la caldaia di santolina, previamente tagliata nei fusti in frammenti grossolani, si aggiungeva una quantità di acqua tale che il livello di questa arrivasse a circa $^2/_3$ di altezza del

recipiente, (in media circa 8 litri per una quantità di santolina variante tra i 5 e i 6 kg.). Si scaldava quindi e il distillato lo si raccoglieva in una boccia fiorentina dalla quale l'acqua defluendo a poco a poco, l'olio distillato si manteneva sempre ad un livello superiore costante; e ciò permetteva di constatare l'esaurimento della pianta.

L'estrazione doveva vigilarsi per la periodica aggiunta di acqua calda, quando l'acqua defluita dalla boccia fiorentina, raggiungeva la metà di quella introdotta nella caldaia all'inizio dell'operazione.

L'essenza estratta si raccoglieva in un separatore, e per evitare l'azione ossidante dell'aria atmosferica, si riempiva il separatore di anidride carbonica.

Il procedimento descritto è certo abbastanza lento; però l'essenza distillata si è sempre ottenuta esente da prodotti empiraumatici.

Per l'ultima delle estrazioni si è messo a profitto il distillatore dell'alcool a bagno-maria, esistente nella Scuola Enologica, e che era già stato adottato opportunamente per l'estrazione dall'essenza del Bupleurum fructicosum.

Il vapore entrava nella caldaia alla pressione di circa un atmosfera e mezza; la distillazione avveniva con una maggiore rapidità; tanto che nello spazio di 2 o 3 ore, potevano esaurirsi completamente circa 10 kg. di materia prima, però la resa mantenevasi costante.

Estrazioni. — La prima fu eseguita nel febbraio del 1909. Furono adoperati kg. 2 di santolina in piena vegetazione dai quali si ottenne cm^3 8 $^1/_4$, pari a gr. 7 di essenza; cioè una percentuale di 3,5 $^0/_{00}$ in peso, e di 4 $^0/_{00}$ in volume.

L'essenza si presentava con un colore giallo aranciato molto chiaro; insieme all'essenza distillò una certa quantità di una paraffina in laminette bianche; ma su questa paraffina, che in maggiore o minore quantità si è ottenuta in tutte le estrazioni, non è stato possibile eseguire alcuna ricerca perchè separata sul filtro e seccata si è ridotta sempre ad una quantità trascurabile.

Una seconda piccola estrazione si fece nell'aprile del 1909; furono adoperati kg. 8 di santolina e si ottennero gr. 18 di essenza con un rendimento eguale a 2,25 $^0/_{00}$ e minore quindi di 1,25 $^0/_{00}$ di quello avuto nella prima estrazione.

Ad una terza distillazione si procedè dal 1° al 10 giugno 1909, con santolina ben pulita ed affatto esente di materiale secco; ma che non era nel migliore grado di sviluppo. Da 50 kg. di materia prima si ottennero cmc. 170 di essenza, pari a grammi 148; con un rendimento di 2,96 $^0/_{00}$ in peso, eguale quasi alla media dei rendimenti ottenuti nelle due prime estrazioni. L'essenza aveva gli stessi caratteri di quella delle precedenti estrazioni; peraltro si notò un aumento abbastanza rilevante, almeno apparentemente, nella quantità della paraffina.

Una quarta estrazione, si fece nel luglio 1910; la santolina adoperata non aveva ancora fiorito, e si presentava rigogliosa, veramente bella ed affatto esente da seccumi.

Da kg. 34 di materia prima distillarono cmc. 450 di essenza, pari a gr. 400 circa, con un rendimento quindi notevolissimo di 13,2 $^0/_{00}$ in volume pari a 11,5 $^0/_{00}$ in peso.

L'essenza era limpidissima, di un giallo citrino molto chiaro, molto più di quella ottenuta nelle precedenti distillazioni; la quantità di paraffina poi era ridotta al minimo.

Finalmente una quinta estrazione, l'ultima, fu fatta nel settembre 1910 su santolina di Laconi. La santolina adoperata precedentemente proveniva quasi tutta dal podere della Scuola Enologica, tranne pochi kg. raccolti nei giardini di Cagliari.

La santolina di Laconi era alquanto magra ed appassita; estratta con corrente di vapore nell'apparecchio a bagno-maria, da kg. 60 di materia prima si sono ottenuti cmc. 140 di essenza; pari a gr. 119; con una quantità notevole, ma sempre piccola, di paraffina solida. Il rendimento fu quindi di 1,98 $^0/_{00}$ in peso e 2,22 $^0/_{00}$ in volume.

L'essenza distillata era colorata in giallo aranciato molto carico.

Riassumiamo nel seguente prospetto le distillazioni fatte e le quantità di prodotto ottenuto.

N. d'ordine	Data della distillazione	Quantità di Santolina adoperata	Quantità di olio ottenuto		Rendimento		OSSERVAZIONI
			in vol	in peso	in volume	in peso	
1ª	Febbr. 1909	Kg. 2	cm^3 $8 \frac{1}{4}$	gr 7	4 ‰	3,50 ‰	Santolina della scuola Enolog ca
2ª	Aprile 1909	» 8	» 21	» 18	2,60 »	2,25 »	idm.
3ª	Giug. 1909	» 50	» 170	» 148	3,40 »	2,96 »	Santolina della Sc. e dei giar. p.
4ª	Lugl. 1910	» 34	» 450	» 400	13,2 »	11 50 »	Santolina della scuola.
5ª	Sett. 1910	» 60	» 140	» 119	2,33 »	1,98 »	Sant. di Laconi

La prima cosa che emerge dal prospetto è la grande differenza nel rendimento di essenza tra la santolina distillata nel luglio 1910 e quella estratta nelle altre epoche.

La ragione di tale fatto sta nel diverso periodo di vegetazione della pianta. Come abbiamo accennato, la materia adoperata nelle tre prime e nell'ultima estrazione era alquanto scadente, magra e avvizzita; ed inoltre fu raccolta molto prima o dopo il periodo dèlia fioritura; ed in quest'ultimo caso le piante erano ricche di peduncoli secchi dei fiori già caduti; mentre la santolina della quarta estrazione fu raccolta nel pieno rigoglio della pianta, e prima del periodo della fioritura. Si può concludere che l rendimento maggiore si ottiene dalla pianta prima della fioritura, perchè l'essenza nel periodo della fioritura trasmigra nei fiori dando luogo probabilmente a prodotti di trasformazione, necessari al metabolismo organico della pianta.

Al riguardo notiamo che da un'estrazione fatta dai fiori seguendo il solito metodo; da circa 5 kg. di fiori non si è ottenuto che una piccola quantità di essenza (2 cmc. circa) con i caratteri organolettici di quella ottenuta dai rami e dalle foglie, tranne un colore più carico, simile a quello dell'essenza dell'ultima distillazione.

Caratteri fisici generali dell'essenza greggia.

L'essenza greggia colorata. come si è detto, dal giallo citrino pallido, al giallo arancione più o meno carico, a seconda dello

stato della pianta all'epoca dell'estrazione, prima di essere rettificata manifesta un odore caratteristico, penetrante ed irritante le mucose; odore che ricorda in parte quello della menta, ma che in prevalenza somiglia a quello della canfora del Giappone.

Dopo distillazione in corrente di vapore il liquido diviene meno colorato e perde l'odore irritante e disgustoso. L'odore canforico si rivela nettamente nella carta da filtro usata per la filtrazione dell'essenza, specialmente se il filtro è asciutto.

L'essenza delle due prime estrazioni, dopo separata dall'acqua e filtrata per liberarla dalla paraffina solida e dalle impurità in genere, fu seccata con solfato sodico anidro; quindi se ne procedette alla determinazione delle proprietà fisiche, peso specifico e potere rotatorio; poi riunite le due frazioni si fece una distillazione frazionata a pressione normale.

Peso specifico: Temperatura 15°.

Essenza N. 1 = 0,8715
» N. 2 = 0,8746

Potere rotatorio. — Fu adoperato un polarimetro a penombra Laurent.

Per la poca quantità di essenza disponibile non fu possibile eseguire la determinazione con l'essenza integrale; si dovè ricorrere ad una soluzione alcolica.

Essenza N. 1.

Essenza gr. 2,2815; portata con alcool a 25 cm³. Tubo da 20 mm.

Deviazione — 3°; da cui $\alpha d = -16°,43$.

Essenza N. 2.

Essenza gr. 1,234; portata con alcool a 25 cm³. Tubo da 22 mm.

Deviazione — 1°,96; da cui $\alpha d = -18°,04$

Distillazione frazionata. — L'essenza cominciò a distillare a 176°. Si raccolsero le seguenti frazioni:

1. fra 176° e 180°, incolora ma opalina, torbida tra 176 e 177° e poi incolora e limpida fino a 180°;

2. fra 180° e 190°; limpida, colorata, debolmente in gialliccio;

3. fra 190° e 250° di colore giallo arancione. Nel palloncino rimase un residuo bruno.

Essenza della terza estrazione (1° giugno 1909).

L'essenza greggia ottenuta fu sottoposta ad una seconda distillazione in corrente di vapore. Si ottenne un distillato pressochè incolore, limpidissimo, che si raccolse in un separatore e liberato dall'acqua e filtrato, fu seccato con solfato sodico. Nel pallone rimase un residuo (circa 25 cmc.) fortemente colorato, vischoso, semisolido.

Dell'essenza integrale si fece quindi la distillazione frazionata a pressione ridotta, dopo aver eseguito i saggi fisici e chimici che saranno esposti in seguito.

Fu adoperato uno degli ordinari apparecchi a 3 bolle; si separarono 5 frazioni. L'andamento della distillazione fu il seguente:

L'essenza comincia a distillare a 94° (con il bagno di riscaldamento ad acqua salata) alla pressione di cm. $^1/_2$, essendo la temperatura del bagno di 105°. La distillazione si mantiene regolare fino 97° dando 54 gr. di essenza incolora e limpidissima.

Una seconda frazione di gr. 60, pure limpida e incolora, fu raccolta tra 98 e 101°, (sempre col bagno a 105° e alla pressione di cm. 1 $^1/_2$) poi, sostituito al bagno salato un bagno di lega, si separarono due altre frazioni; una prima (gr. 25 $^1/_2$) con una distillazione regolare da 101 fino a 113° alla temperatura del bagno di 140°, e con la pressione di 1 $^1/_2$, ed una seconda (circa gr. 6) da 113 a 135°. Questa quarta porzione era discretamente colorata in giallo; nel pallone rimasero circa 3 o 4 gr. di residuo liquido, giallo arancione carico e limpido.

La prima e la seconda frazione avevano un odore molto simile a quello dell'essenza integrale, ma più gradevole; la terza un odore che ricorda quello della menta piperita; la quarta un odore canforico spiccatissimo.

Frazione	Temperatura di distillazione	Temperat. del bagno	Pressione	Quantità ottenuta	Caratteri organolettici
1ª	94- 97°	105	cm. 1 1/2	gr. 54	Incolora, limpida, odore dell'essenza integrale ma più gradevole.
2ª	98-101°	105	»	» 60	Incolora, limpida, odore come la prima, ma più spiccato.
3ª	102-113°	140	»	» 25 1/2	Colore debolmente giallo odore di menta e canfora.
4ª	114-135°	150 .170	»	» 6	Colore giallo tendente all'arancio, odore canforico spiccato.

Costanti fisiche e ricerche nell'essenza della terza estrazione e relative frazioni.

Essenza integrale.

1. *Peso specifico.* — Peso di 25 cm³ di essenza a 15° gr. 21,364; P_s a $15^\circ = 0,8704$.

2. *Potere rotatorio.* — Determinato sull'essenza intera.

Tubo da 10 cm. Deviazione $= -10^\circ,14$ ($t = 15^\circ$); densità 0,8704; da cui $\alpha d = -11^\circ,66$.

3. *Numero di saponificazione.* — Si determinò col metodo noto:

Circa 2 gr. di essenza si sono esattamente pesati in un palloncino, munito di lungo tubo refrigerante. Si è tenuto per 1/2 ora a bagno-maria, dopo avervi aggiunto 20 cmc. di KOH N/2. Fatto raffreddare e aggiunti 50 cmc. di H_2O, si è titolato con H_2SO_4 N/2.

1. Essenza . . . . gr. 2,029

KOH N/2 . . . . cmc. 20,—

H_2SO_4 N/2 . . . . » 19,15

KOH N/2 consumata . . . cmc. 0,85

da cui $N_s = \frac{28 \times 0,85}{2,029} = 11,73$.

2. Essenza . . . . gr. 2,025

KOH $^{N}/_{2}$ . . . . cmc. 20,—

H_2SO_4 $^{N}/_{2}$ . . . . » 19,15

KOH $^{N}/_{2}$ consumata . . . cmc. 0,85

da cui $N_s = 11,75$.

3. Essenza . . . . gr. 2.005

KOH $^{N}/_{2}$ . . . . cmc. 20,—

H_2SO_4 $^{N}/_{2}$ . . . . » 19,15

KOH $^{N}/_{2}$ . . . . cmc. 0,85

da cui $N_s = 11,87$.

N_s media $= 11,78$.

4. *Numero di saponificazione dell'essenza acetilata.* — Si è determinato col metodo noto: 10 cm. di essenza, mischiati con eguale volume di anidride acetica e 1 o 2 gr. di acetato sodico secco, si fanno bollire per una o due ore, in un piccolo pallone provvisto di tubo condensatore connesso a smeriglio. Dopo raffreddamento si aggiungono da 20 a 30 cm. di acqua e si riscalda per $^1/_4$ a $^1/_2$ ora a bagno-maria per decomporre l'eccesso di anidride acetica. L'essenza si separa quindi in un ordinario separatore a rubinetto, dove si lava ripetutamente con carbonato sodico poi con acqua fino a che questa passa neutra. L'olio acetilato si secca con solfato sodico e su di una sua porzione si determina il numero di saponificazione.

Essenza acetilata . . . . gr. 2,190

KOH $^{N}/_{2}$ . . . . cmc. 20,—

H_2SO_4 $^{N}/_{2}$ . . . . » 19,09

KOH $^{N}/_{2}$ consumata . . . cmc. 0,91

da cui $N_s = 11,74$.

5. *Ricerca del gruppo fenolico.* — In una campanella graduata, ben lavata con alcool e quindi con acqua si è aggiunta una certa quantità di acqua, poi circa 10 cmc. di essenza e 30 cmc. di NaOH 5 %. Dopo ripetuta agitazione si è tenuto in riposo per 12 ore.

Lettura fatta all'inizio dell'operazione: acqua 6,1 — dopo aggiunta l'essenza 16,9 — essenza aggiunta 16,9 — 6.1 = cmc. 10,8.

Dopo 12 ore di riposo non si è notato nessun cambiamento di volume; da che si conclude che nell'essenza *manca il gruppo fenolico* ROH.

Frazione I (94-97°).

1. *Peso specifico.*

Peso di 25 cmc. di essenza a 15° = gr. 21,465

da cui: P_s a 15° . . . . = » 0.8586

2. *Potere rotatorio.*

Tubo da 20 cm. Deviazione = — 21° da cui:

$$\alpha d = -12^0,23.$$

3. *Numero di saponificazione* (essenza integrale)

1. Essenza . . . . gr. 2,009

$KOH\ ^N/_2$. . . . . cmc. 20.—

$H_2SO_4\ ^N/_2$ . . . . » 19,30

$KOH\ ^N/_2$ consumata . . . cmc. 0,70

da cui N_s = 9,706.

2. Essenza . . . . gr. 2,0025

$KOH\ ^N/_2$ . . . . cmc. 20,—

$H_2SO_4\ ^N/_2$ . . . . » 19,30

$KOH\ ^N/_2$ consumata . . . cmc. 0,70

da cui N_s = 9,73.

N_s medio = 9,718.

4. N_s *Essenza acetilata.*

3. Essenza . . . . gr. 2,0195

$KHO\ ^N/_2$ . . . . cmc. 20,—

$H_2SO_4\ ^N/_2$ . . . . » 19,3

$KOH\ ^N/_2$ consumata . . . cmc. 0,7

da cui N_s = 9,71.

Frazione II (98°-101°).

1. *Peso specifico.*

Peso di 25 cmc. di essenza a 15° = gr. 21,9165

da cui: P_s a 15° . . . . = » 0,8767

2. *Potere rotatorio.*

Tubo da 10 cm. Deviazione — 6°.64 da cui:

$$\alpha d = -7^0,57.$$

3. *Numero di saponificazione.*

1. Essenza . . . . gr. 1,996

KOH N/2 . . . . cmc. 20,—

H_2SO_4 N/2 . . . . » 19,—

KOH N/2 consumata . . . cmc. 1,—

da cui: $N_s = 14,—$.

2. Essenza . . . . gr. 2,0015

KOH N/2 . . . . cmc. 20,—

H_2SO_4 N/2 . . . . » 19,05

KOH N/2 consumata . . . cmc. 0,95

da cui: $N_s = 13.30$.

N_s medio = 13,65.

4. N_s *essenza acetilata.*

1. Essenza . . . . gr. 2,0125

KOH N/2. . . . . cmc. 20,—

H_2SO_4 N/2 . . . . » 19,—

KOH N/2 consumata . . . cmc. 1,—

da cui: $N_s = 13,91$.

Quadro riassuntivo.

Frazione Essenza	Peso specifico	Potere rotatorio	N. di saponificazione	N. di saponific. dell' essenza acetilata	Indice di etere	Indice di alcool
Essenza intera	0,874	—11°,66	11,78	11,74	4,13	3,26
Frazione distillata a 94°-97° nel vuoto	0,8586	- 12 ,23	9,71	9,71	3,40	2,47
id. a 98°-101°	0,8767	— 7 ,57	13,65	13,91	4,83	3,79

Analisi elementare dell'essenza integrale N. 3 e delle sue frazioni.

Essenza integrale:

1. Essenza gr. 0,3895; CO_2 gr. 1,1626; H_2O gr. 0,3921.
C % = 81,40, H % = 11,18.

2. Essenza gr. 0·3979; CO_2 gr. 1,1831; H_2O gr. 0,4090.
C % = 81,07; H % = 11,41.

3. Essenza gr. 0,3772; CO_2 gr. 1,124; H_2O gr. 0,389.
C % = 81,27; H % = 11,45.

Frazione I (94°-97°).

1. Essenza gr. 0,341; CO_2 gr. 1,038; H_2O gr. 0,354.
C °/₀ = 83,28; H °/₀ = 11,52.
2. Essenza gr. 0,325; CO_2 gr. 1,191; H_2O gr. 0,336.
C °/₀ = 83,57; H °/₀ = 11,49.

Però l'andamento delle proprietà fisiche e della composizione nelle varie frazioni della essenza, risulta più evidente dalle esperienze eseguite sulla essenza estratta nel luglio 1910.

Frazione II (97-101°).

1. Essenza gr. 0,322; CO_2 gr. 0,942; H_2O gr. 0,318.
C °/₀ = 79,78; H °/₀ = 10,96.
2. Essenza gr. 0,3794; CO_2 gr. 1,1023; H_2O gr. 3754.
C °/₀ = 79,23; H °/₀ = 10,98.

Elementi	Essenza intera			Frazione distillata a 94°-98° (H 1 $^1/_2$)		Frazione distillata a 98°-101° (H 1 $^1/_2$)	
	1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	1ª	2ª
°/₀							
C	81,40	81,07	81,27	83,28	83,57	79,78	79,23
H	11,18	11,41	11,45	11,52	11,49	10,96	10,98
O	7,42	7,52	7,28	5,20	4,94	9,26	9,79

Essenza estratta nel luglio 1910

(Rendimento 13,2 °/₀ in volume)

Si distillarono frazionatamente 300 gr. di essenza, con apparecchio al cui tubo di distillazione era innestato un deviatore a due rami.

Si separarono sei distinte frazioni, come è specificato in appresso. Durante il frazionamento si mantenne una costante pressione di cm. $^1/_2$.

Per la prima e la seconda frazione fu adoperato il bagno salato; per le altre il bagno ad olio,

Proprietà fisiche dell'essenza integrale e delle sue diverse frazioni.

Essenza intera.

1. *Peso specifico.*

Peso di 25 cmc. di essenza a 25° gr. 21,6352.

P. s. a 25 = 0,8654.

P. s. a 15° C = 0,8654 + 0,008 = 0,8734

(N.B.) — Si deduce il p. s. a 15° da quello a 25°, aumentando per ogni grado di 0,0008 che è l'incremento normale per le essenze.

2. *Potere rotatorio.* (t = 25°) — Tubo da 100 mm.
Deviazione = — 20°,30 da cui:

αd = 11°,74.

Frazione I (94-97°).

1. *Peso specifico.*

Peso di cmc. 10,57 di essenza a 25° = gr. 8.8535 da cui:

P. s. a 25° = 0,8357
P. s. a 15° = 0,8437

2. *Potere rotatorio* (tubo da 100 mm.; t. = 25°).
Deviazione — 9°-10

αd = — 10°,76.

Frazione II (97-98°).

1. *Peso specifico.*

Peso di 25 cmc. di essenza a 25° = gr. 21,04 da cui:

P. s. a 25° = 0,8416
P. s. a 15° = 0,8496

2. *Potere rotatario* (tubo da 200 mm.; t = 25°).
Deviazione = — 21°-10

αd = — 12°-41.

Fraeione III (98-107°).

1. *Peso specifico.*

Peso di 25 cmc. di essenza a 25° gr. 21,3557.

P. s. a 25° = 0.8542
P. s. a 15° = 0,8622

2. *Potere rotatorio* (tubo 200 mm. : t = 25°).

Deviazione = — 16°-84

$\alpha d = - 9°,76$.

Frazione IV (107-108°).

1 *Peso specifico.*

Peso di 25 cmc. di essenza 25° gr. 21,6414.

P. s. a 25° = 0,8656
P. s. a 15° = 0,8736

2. *Potere rotatorio* (tubo da 200 mm.; t. 25°).

Deviazione — 11°-83).

$\alpha d = - 6°,70$.

Frazione V (108–109°).

1. *Peso specifico.*

Peso di 25 cmc. di essenza a 25° gr. 2,8797.

P. s. a 25° = 0,8752
P. s. a 15° = 0,8832

2. *Potere rotatoio* (tubo da 200 mm.; t = 25°).

Deviazione — 13°,66

$\alpha d = - 7°,22$.

Frazione VI (109-111°).

1. *Peso specifico.*

Peso di cmc. 11,04 di essenza a 25° = gr. 9,7955

P. s. a 25° = 0,8871
P. s. a 15° = 0,8951

2. *Potere rotatorio* (tubo da 100 mm.; t = 25°).

Deviazione = — 12°.

$\alpha d = - 13°,40$.

Residuo (integrale).

1. *Peso specifico.*

Peso di cmc. 11,04 di essenza a 25° gr. 10,4436.

P. s. a 25° = 0,9458
P. s. a 15° = 0,9538

2. *Potere rotatorio* (tubo da 100 mm.; t = 25°).
Deviazione = — 17°72

$\alpha d = -18°,57$.

Il residuo fu sottoposto a distillazione in corrente di vapore. Si ottennero, da 20 cmc., 15 cmc. di un olio di colore giallo rossatro limpido; e rimasero nel pallone circa 5 cmc. di un olio vischioso, molto colorato in arancione, raccolto in grosse gocciole di forma sferica, semisolide.

Le proprietà fisiche del distillato risultarono come in appresso:

1. *Peso specifico.*

Peso di cmc. 10,57 di essenza a 25° = gr. 9,7923.

P. s. a 25° = 0.9264
P. s. a 15° = 0,9344

2. *Potere rotatorio* (tubo da 10 cmc.; t. = 25°)

Deviazione = — 30°,10

$$\alpha d = \frac{-30°,10}{0,9264} = -32°,21$$

Prospetto riassuntivo.

Essenza	Temperatura di distillazione	Quantità ottenuta	Densità a 15°C	Deviasione a t = 25° in tubo da		α d a 25°
				cm.		
Essenza intera	N = d 1,4722	gr. 300	0,8732	20	—20°,80	—11°,74
Frazione 1ª	94°.97°	» 15	0,8456	10	— 9 ,10	—10 ,76
» 2ª	97 .98	» 45	0,8496	20	—21 ,10	—12 ,41
» 3ª	98 .107	» 93	0,8622	20	—16 ,84	— 9 ,76
» 4ª	107 .108	» 60	0,8736	20	—11 ,83	— 6 ,76
» 5ª	108 .109	» 36	0,8832	20	—13 ,66	— 7 ,22
» 6ª	109 .111	» 12	0,8951	10	—12 ,00	—13 ,40
» **Residuo**	. . .	» 35	0,9538	10	—17 ,72	—18 ,57
» » **parte distillata in corrente di vapore**	. . .	. . . . .	0,9344	10	—30 ,10	—32 ,21
		gr. 296				
		perdita 4				
		gr. 300				

Analisi elementare.

1. ***Essenza integrale.***

Essenza gr. 0,341; CO_2 gr. 1,021; H_2O gr. 0,346.
C % = 81,68 %; H % = 11,28 %.

Frazione II.

Essenza gr. 0,2287; CO_2 gr. 0,710; H_2O gr. 0,261.
C % = 84,54; H % = 12,66.

Frazione III.

Essenza gr. 0,383; CO_2 gr. 1,139; H_2O gr. 0,4115.
C % = 81,10; H % = 11,93.

Frazione IV.

Essenza gr. 0,3333; CO_2 gr. 0,9835; H_2O gr. 0.3365.
C % = 80,46; H % = 11,19.

Frazione V.

Essenza gr. 0,3276; CO_2 gr. 0,932; H_2O gr. 0,365.
C % = 77,53; H % = 12.39.

Frazione VI.

Essenza gr. 0,2934; CO_2 gr. 0,8375; H_2O gr. 0,3615.
C % = 77,84; H % = 11,96.

Prospetto riassuntivo.

Elementi %	Essenza intera	Fraz. 2ª	Fraz. 3ª	Fraz. 4ª	Fraz. 5ª	Fraz. 6ª
C	81,68	84,54	81,10	80,46	77,53	77,84
H	11,28	12,66	11,93	11,19	12,39	11,96
O	7,04	2,80	6,97	8,35	10,08	10,20

Ricerca di ossidrili alcoolici e di carbonili.

La prova per gli OH alcoolici fu eseguita sulla frazione terza dell'essenza distillata il giugno 1909 (101-113°); dove supponevasi accumulato l'alcole qualora fosse esistito nell'essenza.

Si fece la benzoilazione col metodo Schotten Baumam; ma si ebbero risultati negativi; giacchè si riotteane l'essenza con i suoi caratteri specificì; e tale risultato è d'accordo con quelli delle prove di saponificazione, che escludono la presenza di OH alcoolici.

La prova per i carbonili si fece agitando l'essenza col bisolfito, nelle condizioni in cui Semmler ottiene il composto dsi Tanacetone e Baeyer dal Pulegoae.

In prova comparativa, dal Pulegone si ebbe l'identico risultato

del Baeyer, cioè la formazione del composto bisolfitico dopo tre giorni. Invece la nostra essenza anche dopo molto tempo non diè composto cristallino; onde nella supposizione che il composto carbonilico non formasse facilmente la combinazione bisolfitica, si ricorse e con esito positivo alla reazione con l'idrossilamina, dopo esperimentata senza buon successo la semicarbazide.

Considerazioni e deduzioni.

Dalle proprietà fisiche e dalla loro variazione nelle singole frazioni; dai risultati delle analisi elementari e delle ricerche chimiche possiamo intanto dedurre:

1° Che vi ha grande differenza nel rendimento in essenza, nei vari stati di vegetazione della pianta coltivata. Il massimo si ha poco prima della fioritura.

2° Che l'essenza varia le proprietà fisiche e la composizione centesimale nei diversi periodi di vita della pianta coltivata. Il potere rotatorio specifico va diminuendo coll'avvicinarsi del periodo di fioritura. Nalla essenza integrale è diverso che in soluzione alcoolica; ed il suo modo di variare nelle frazioni indica presenza di numerosi componenti.

3°. Che l'essenza non contiene fenoli nè alcoli liberi, e contiene solo piccola quantità di eteri composti.

Essa consta probabilmente della mescolanza di almeno tre composti diversi, di cui quello a punto di ebollizione medio, ha il potere rotatorio più piccolo.

L'essenza contiene un terpène che abbonda nelle prime frazioni ed insieme, probabilmente l'etere di un fenol; nelle frazioni medie si ha predominanza di uno o più ossiterpèni, ossia di composti carbonilici; nelle ultime frazioni, ancora composti carbonilici con l'etere composto di un alcool aliciclico.

Ulteriori ricerche, già molte avanzate e di prossima pubblicazione, confermano questi risultati, dedotti esclusivamente dai saggi preliminari fatti sull'essenza integrale e sulle sue frazioni.

Cagliari, Istituto di Chimica generale della R. Università, febbraio 1911.

Sull'uso dell'emateina nell'analisi qualitativa e nel dosaggio volumetrico del bismuto.

Nota di ETTORE VASSALLO.

(Giunta il 9 settembre 1911).

I.

Già fin dal 1863 Windenstein (¹) faceva notare come l'ematossilina oltre ad essere un buon indicatore degli alcali e degli acidi fornisse con alcuni sali metallici colorazioni sensibilissime caratteristiche. In seguito venne usata per riconoscere l'alluminio, il ferro ed il rame (²) con successo molto limitato.

Nel 1907 Molffat e Spiro (³) impiegarono l'ematoina per la ricerca del piombo nelle acque potabili, facendo rilevare che se i sali di piombo dànno una colorazione bleu intensa, la maggior parte delle soluzioni metalliche dànno tinte che variano dal nero al bleu, al rosso, al viola.

Nessuno, per quanto mi consta, si è mai interessato di conoscere in quali condizioni di reazioni le varie soluzioni metalliche possano fornire colorazioni con queste cartine reattive, cosa che a mio avviso presenta uno speciale interesse per la pratica utilizzazione di queste reazioni nel riconoscimento di alcune basi.

Ho incominciato le mie esperienze con sali di tutti i metalli e metalloidi e fino dai primi saggi ho potuto rilevare che mentre le cartine preparate con ematossilina pura sono pochissimo sensibili a dare colorazioni con le soluzioni metalliche e metalloidiche, invece sono sensibilissime quelle preparate con la tintura di legno di campeccio. E ciò dipende certamente dal fatto che le tinte sono dovute non all'ematossilina, ma al suo prodotto di ossidazione: l'ematoina.

Nelle mie ricerche quindi ho stimato utile ricorrere addirittura alla tintura di legno di campeccio per la preparazione delle cartine reattive.

Preparazione delle cartine reattive — Ho messo a ricadere

(¹) Fres. Zeitschr. f. analit. chem. II, 9.
(²) Journ. d. chem. et phys. (IV) X-257.
(³) Chem. Zeit. XXXI-609.

gr. 100 di alcool etilico con gr. 50 di legno di campeccio triturato, per circa tre ore; indi ho filtrato e nella tintura di color bruno intenso così ottenuta ho immerso delle striscie di carta da filtro fina. Dopo averlo lasciate sgocciolare bene, le ho stese su di un filo ad asciugare, in un ambiente assolutamente privo di vapori ammoniacali. Appena asciutte. le striscio sono state tagliate in tanti quadrettini da usarsi per i singoli saggi e conservati in vaso di vetro colorato.

Prime operazioni — Nei primi saggi ho usato sempre soluzioni neutre o quasi neutre ed ho potuto osservare che se molte son quelle che dànno, in tali condizioni, colorazioni con le cartine alla tintura di campeccio, poche invece sono le soluzioni che dànno un colore che sia persistente in soluto leggermente acido. Tra queste ultime sono le soluzioni di sali di bismuto le quali dànno una colorazione violetta intensa persistente, anche in soluzione abbastanza acida. L'arsenico, l'antimonio e lo staguo dànno una colorazione violetta che è ugualmente intensa. Quando però le soluzioni raggiungono un certo limite di acidità non rivelano più alcuna colorazione, ma si ottiene soltanto una macchia rosso-ciliegia dovuta all'acido presente. Le soluzioni molibdiche dànno pure con le cartine alla emateina una intensa colorazione *bleu* stabile a lungo negli acidi quasi concentrati.

Di tutte queste reazioni, in passato, erano note solo quelle del bismuto e dello stagno, mentre per l'antimonio si era detto che dava una colorazione rosso-ciliegia ed alcuna menzione era stata fatta a riguardo dell'arsenico e del molibdeno.

Modo di procedere alla reazione. — Le cartine alla tintura di campeccio, per il loro colore marrone scuro lasciano malamente osserv re le colorazioni, specialmente se si opera a luce artificiale o ad una luce debole. Così ho pensato che, dopo avere raccolta la goccia del liquido in esame sul quadrettino di carta reattiva, sia utile lasciare cadere questo in un piccolo cristallizzatore, pieno di acqua, leggermente acidulata, che ha per effetto di dare trasparenza alla carta, impallidirne un poco la tinta marrone e infine diluire molto l'acido di cui è eventualmente imbevuta mentre in seno all'acqua stessa si può osservare la macchia caratteristica, che ha agio di poter comparire. Infatti, operando in questo modo, ho osservato anche la co-

lorazione prodotta dall'arsenico e dall'antimonio; ed ho notato che mentre l'arsenico e l'antimonio dànno la colorazione stabile in acqua acidulata, se si trovano in soluzione allo stato di cationi, non la danno affatto se vi si trovano come anioni degli acidi arsenico ed antimonico.

Così pure non dà alcuna colorazione l'antimonio quando si trova allo stato di $Sb=O$, come, per esempio, in soluzione tartarica. Ed ecco spiegato perchè nessuno aveva osservato le colorazioni date da questi due elementi colle cartine alla tintura di legno di campeccio, avendo tutti operato con arseniati ed antimoniati alcalini.

Dai fatti esposti precedentemente mi sono subito convinto come fosse possibile procedere al riconoscimento rapido dello stagno e del bismuto in un minerale in una lega, o in un sale.

1. Il metodo che ho adottato è il seguente:

Il minerale o la lega, ridotti in polvere vengono trattati ripetutamente con acido nitrico e pochi cristalli di Na_2SO_4 (per impedire la possibile formazione di arseniato di bismuto insolubile), ed a caldo fino a che non si sviluppano più vapori nitrosi, con la avvertenza di non portare mai a secco. Si riprende con acqua; l'antimonio e lo stagno restano come ossidi idrati, mentre il bismuto passa in soluzione come nitrato neutro, l'arsenico come acido arsenico ed il molibdeno come acido molibdico. Si filtra, nel filtro restano gli ossidi idrati di stagno e di antimonio che dopo essere stati ben lavati con acqua acidulata con HNO_3, si portano in capsula e si fanno bollire alquanto con una soluzione satura di acido tartarico.

L'ossido idrato di antimonio vi si scioglie sotto forma di tartrato di antimonile e rimane invece indisciolto l'ossido idrato di stagno che viene ripetutamente lavato con soluzione tartarica bollente. Questo è raccolto, trattato in capsula con alcuni pezzettini di NaOH o di KOH e poca acqua, ed il tutto si fa bollire per qualche istaute. La soluzione così ottenuta dà sulle cartine all'emateina una colorazione *bleu* dovuta all'alcali, ma se la cartina è passata in acqua acidulata con acido nitrico la macchia dovuta all'alcali scompare completamente mentre se vi sono presenti sali di stagno resta una macchia violetta caratteristica.

Nella soluzione nitrica si dovrebbe procedere alla ricerca del bismuto, ma se è presente acido molibdico si potrebbe incorrere in errore perchè questo dà pure una macchia viola intensa con le cartine all'emateina, per cui bisogna procedere all'eliminazione del medesimo. A questo scopo ad una porzione della soluzione si aggiungono poche goccie di ammoniaca ed un eccesso di soluzione di fosfato sodico, dopo avere trattato con soluzione di cloruro di sodio, per impedire che precipiti il fosfato di bismuto.

Scaldando per poco tempo a circa 40° si avrà in breve la completa precipitazione dell'acido molibdico come fosfomolibdato ammonico, ed allora si potrà riconoscere il bismuto nel liquido dalla macchia violetta intensa che dà sulle cartine all'emateina.

In una seconda porzione si potrà ritrovare il molibdeno eliminando il bismuto per trattamento con alcali. Saggiando con le cartine reattive si avrà come per lo stagno la macchia bleu intensa, dovuta all'alcali, ma passando la cartina in acqua acida per acido nitrico scomparirà completamente dopo qualche istante, se assente acido molibdico, mentre resterà quasi nella stessa integrità, se questo si troverà nella soluzione.

Sarebbe anche possibile rivelare con queste carte l'antimonio che passa nella soluzione tartarica, ma in questa condizione è certamente più conveniente e rapido tenersi alle reazioni in uso presso tutti i trattatisti.

2. Quando poi si volesse seguire il comune metodo sistematico sarebbe facile e celere ancora riconoscere mediante queste cartine reattive lo stagno ed il bismuto; infatti basterà trattare direttamente con acido nitrico i solfuri provenienti dalla scissione con acidi dei solfosali solubili in solfuro ammonico: si libererà solfo mentre si formeranno, scaldando, rispettivamente acido arsenico, acido molibdico, ossidi idrati di antimonio e di stagno, i quali ultimi resteranno insolubili. Si potrà quindi precedere alla separazione e riconoscimento dello stagno nel modo già descritto, mentre se la soluzione nitrica darà la macchia viola sulle cartine reattive, questa sarà unicamente da attribuirsi alla presenza di acido molibdico dovendosi il bismuto riscontrare nella soluzione nitrica dei solfuri insolubili in solfuro ammonico nella quale si riconoscerà senz'altro nel modo citato.

Le numerose prove che ho fatto con leghe, miscele di sali di bismuto e di stagno, presenti ed assenti antimonio ed arsenico, rame e piombo mi hanno dato risultati veramente soddisfacenti·

La sensibilità delle cartine è grandissima. A parità di concentrazione la reazione è più sensibile per il bismuto, ma a parità di acidità della soluzione è più sensibile per il molibdeno.

Ad ogni modo sono tutte certamente se fatte in condizioni opportune di acidità, superiori al 1 × 50,000 numero riportato nella nota di Windelstein (1) il quale forse aveva fatto tale esame in soluzioni troppo acide.

II.

Data la sensibilità di questa reazione mi è stato possibile sperimentarne il valore in determinazioni volumetriche ed ho cominciato le mie prove col dosaggio volumetrico del bismuto riservandomi di estenderne l'impiego in altre determinazioni.

Molti studi si conoscono sulla determinazione volumetrica del bismuto. Muir (2) lo dosa volumetricamente come cromato con una soluzione di cromato di potassio, determinando il cromo nel precipitato con un sale ferroso, il cui eccesso è reso noto da una soluzione titolata di $KMnO_4$. Rupp. e Schaumann (3) hanno modificato questo metodo dosando l'eccesso di sale di cromo iodometricamente con risultati abbastanza esatti. Buisson e Ferray (4) dosano il bismuto con una soluzione titolata di iodato di potassio, determinandone l'eccesso con iposolfito sodico. Kuhara (5) lo dosa come arseniato e determina l'eccesso di arseniato alcalino privo di acido nitrico ed acido per acido acetico con acetato di uranile; indicatore il ferrocianuro di potassio.

Venne anche dosato il bismuto come ossalato (6) determinando l'eccesso di acido ossalico con $KMnO_4$: come solfato (7) precipitandolo prima come solfuro e facendo reagire su questo un eccesso di soluzione di un sale ferrico a titolo noto; e si dosa l'eccesso di quest'ultimo con $KMnO_4 \, {}^{N}/_{10}$.

(1) Fres. Zeitsch. Anal. Chem. II, pag. 9.
(2) Chem. New. t. XXXIII, pag. 39.
(3) Zeitsch. Anor. chem. t. 32, pag. 362.
(4) Mon. Scient. r. 3, pag. 900.
(5) Ber. 13-939.
(6) Ann. 705-245 - Am. journ. 1901 aprile.
(7) S. Hanay. Zeits. Anorg. chem. t. 17, pag. 111.

È pure in uso il dosaggio volumetrico del bismuto come molibdato [1] determinando l'eccesso di acido molibdico ridotto con zinco e $H_2 SO_4$, per mezzo del $KMnO_4$ $^N/_{10}$.

Finalmente si dosa ancora come fosfato [2] con una soluzione di fosfato sodico il cui eccesso si determina con soluzione di acetato di uranile titolata; indicatore il ferrocianuro di potassio o la tintura di cocciniglia.

L. Moser [3] che ha fatto uno studio critico sui metodi di dosaggio volumetrico del bismuto trova che quello iodometrico di Rupp e Schaumann [4] soltanto dà risultati abbastanza esatti, mentre gli altri portano degli errori che variano dal 2 al 20 e più $^0/_0$.

R. Ehrenfeld [5] dosando volumetricamente il bismuto come fosfato ha avuto errore del 2 $^0/_0$ circa.

Come è evidente nei metodi menzionati il dosaggio del bismuto viene fatto sempre per via indiretta e ciò ne costituisce il più grande difetto, perchè nella filtrazione si hanno sempre perdite per cui si giunge ad errori considerevoli. Alcuni poi hanno lo svantaggio di richiedere l'uso di soluzione il cui titolo varia sensibilmente col tempo, come iposolfito di sodio, ioduro di potassio ecc.

Il prezzo dei reattivi usati come il molibdato ammonico (L. 15 il Kgr.) l'acetato d'uranile (L. 63 a Kgr.) è anche abbastanza eievato, tanto da fare prendere in poca considerazione i metodi citati.

Io ho ottenuto buoni risultati determinando volumetricamente il bismuto con una soluzione di fosfato bisodico per via diretta, usando come indicatore le cartine di emateina che danno coi sali di bismuto, come ho riferito nella prima parte della memoria, una colorazione violetta sensibilissima.

Soluzioni a titolo noto. — Le soluzioni vennero preparate con sali ripetutamente cristallizzati. La soluzione di fosfato bisodico venne controllata ponderalmente in doppio campione come pirofosfato di magnesio col metodo di Neubauer [6] modificato da Schmitz [7].

[1] Riederer H. S. Journ. Am. Soc. 1903, S. 907.
[2] R. Ehrenfeld. Zeitsch. Anal. Chem. t. 46, pag. 710.
[3] Zeitschr. Anal. Chem. t. 46, pag. 223.
[4] Zeitschr. Anorgan. t. 32, pag. 362.
[5] Zeitschr. Anal. Chem. t. 46, pag. 710.
[6] Zeitschr. f. Angew. chem. 1896, pag. 439.
[7] Zeitschr. f. Anal. Chem. (1906) pag. 512.

Quella di nitrato di bismuto venne controllata ponderalmente in doppio campione precipitando il bismuto come ossido. Ho stimato bene non portare la soluzione a titolo normale per non essere suggestionato dalla eguaglianza dei volumi delle soluzioni impiegate.

Dalle analisi è risultato, che per la soluzione di fosfato bisodico:

10 cc di soluzione di $Na_2HPO_4 =$ gr. 0,0210 di P_2O_5

gr. 0,0210 di $P_2O_5 =$ gr. 0,0617 di Bi.

e per la soluzione di nitrato di Bismuto:

10 cc. di soluzione di $Bi(NO_3)_3 =$ gr. 0,0722 di Bi

quindi 1 cc. di soluz di $Bi(NO_3)_3 =$ gr 0,00722 di Bi.

Determinazioni volumetriche di bismuto. — Nel procedere al dosaggio volumetrico del bismuto ho sperimentato che è sempre meglio lasciar cadere la soluzione fosforica in quella di nitrato di bismuto, diluita, la cui acidità si neutralizza con ammoniaca fino a leggero intorbidamento. Se ne ristabilisce la limpidità con una goccia di acido nitrico diluito. Procedendo inversamente, invece, si aumenterebbe sempre la acidità nella soluzione, con risultati di certo inesatti. Inoltre nel prelevare le goccie sulle cartine per i singoli saggi cromatici è necessario, dopo aver agitato assai, lasciare depositare completamente il precipitato. Per osservare meglio la macchia, è bene, dopo che la cartina è stata toccata, lasciarla galleggiare per un minuto in un bicchiere d'acqua leggermente acidulata con acido nitrico; indi si sommerge e si vede la macchia anche nelle *nuances* le più deboli. L'aggiunta della soluzione fosforica va fatta goccia a goccia, agitando accuratamente fino a completa scomparsa della macchia sulle cartine all'ematoina. Operando in questo modo ho ottenuto i risultati seguenti. (Vedi tavola I).

Numero	P_2O_5 imp. cc.	Bi impiegato cc.	Bi trovato gr.	Bi calcolato gr.	Bi trovato °/₀ gr.	Differenza °/₀ gr.	NOTE
1	14,65	12,42	0,09041	0,08967	100,82	+ 0,82	a freddo senza neutralizzare
2	12,50	10,65	0,07758	0,07689	100,91	+ 0,91	
3	17,89	15,22	0.11040	0,109884	100,54	+ 0,54	a caldo con leggera neutralizzazione
4	13,19	11,18	0,081401	0,080719	100,84	+ 0,84	
5	21,23	18,12	0,13101	0,13082	100,14	+ 0,14	a freddo neutralizzando quasi completamente
6	18,99	10,18	0,1172	0,1168	100,34	+ 0,34	
7	14,32	12.21	0,8836	0,08815	100,22	+ 0,22	
8	18,90	10,13	0,11071 —	0,11645	100,22	+ 0,22	
9	17,33	14,80	0,10696 —	0,10685	100,10	+ 0,10	
10	13,96	11,92	0,08618 —	0.08606	100,13	+ 0,13	
11	17,94	13,30	0,11071 —	0,11046	100,22	+ 0,22	
12	16,50	14,10	0,10192	0,10180	100,11	+ 0,11	

Come è evidente i risultati variano a seconda ohe si opera in soluzione molto acida o quasi neutra, in soluzione calda o fredda. Senza dubbio dalla soluzione fredda e quasi neutra si hanno i nunumeri migliori. Sebbene lascino riscontrare piccoli aumenti nella percentuale, tuttavia non hanno confronto con quelli dati dai citati metodi indiretti ([1]).

Perciò questo nuovo modo di dosare volumetricamente il bismuto è degno di considerazione, anche perchè le soluzioni titolate di fosfato disodico sono stabilissime, come pure per il costo minimo del reattivo precipitante, dell'indicatore e per la velocità oon cui si può procedere alle determinazioni.

Istituto di Chimica generale della R. Università. Pavia, luglio 1911.

L'ossicloruro di fosforo come solvente in crioscopia

Nota di GIUSEPPE ODDO ed ANNA MANNESSIER

(Giunta il 9 settembre 1911).

Pochi mesi addietro P. Walden pubblicò nella Zeits. anorg. Chemie ([2]) una Nota sulla grandezza molecola e che mostrano in ossicloruro di fosforo, col metodo crioscopico, le anidridi nitrica perclorica e periodica ed il cianuro di fosforo.

Nell'estendere così lo studio fatto da uno di noi (Oddo) di questo solvente dieci anni addietro ([3]), in parte anche ripetendolo, mentre conferma gli altri risultati, credette d'aver trovato inesatti, perchè troppo bassi, i valori che allora ne furono dati per il punto di fusione e la costante crioscopica. Dimostreremo in questa memoria come in tutti e due i casi Walden sia incorso in errore.

1. *Punto di fusione* — Da nessuna delle memorie di Oddo risulta ch'egli abbia mai determinato questa costante per l'ossicloruro di fosforo assoluto. Vi si trovano al contrario dichiarazioni esplicite e procedimenti sperimentali nuovi non dubbi che dimo-

([1]) Zeitschr. Anal. Chem. t. 46, pag. 223.

([2]) V. *68*, p. 307 (1910).

([3]) Rend. Acc. Lincei X, s. V, I sem. 452; II sem. 54,116,207 (1901); Gazz. chim. it. *31*, II, 138,146,151,158 (1901); *33*, II, 427 (1903), e Bull. Soc. Chim. Paris 3 s., 25,897 (1901).

strano com'egli abbia ritenuto che l'ossicloruro che impiegava come solvente conteneva degli idrati, e malgrado ciò si prestava bene allo scopo.

Difatti nella prima memoria (¹), subito dopo la descrizione del processo di preparazione e purificazione, e dopo aver indicato la temperatura di congelamento raggiunta di - 1°,782 (²), che è quella riportata da Walden, si legge testualmente: Però conservandolo (l'ossicloruro) in vaso a smeriglio, a tenuta perfetta, paraffinato o no, il punto di fusione nei giorni successivi *andava aumentando lentamente*, mentre si depositavano sulle pareti ed al fondo del recipiente dei prodotti d'idratazione, sotto forma di gocce trasparenti. E poichè usava tutte le cure per impedire l'assorbimento di umidità dell'aria è da *ritenere che tali prodotti restassero in soluzione nell'ossicloruro malgrado tutto il processo di purificazione...* »

E nella memoria sulle anidridi solforica e disolforica (³). «Comme je l'ai montrè dans un mémoire précédant, l'oxychlorure de prosphore contient toujours des produits d'hydratation que ni par distillation, ni par cristallisation on ne parvient à éliminer complétement ». Passo poscia a descrivere il processo rapido che in quel caso mi permise di superare nel modo più sicuro quella difficoltà.

Ma Walden, e con lui parecchi trattatisti, evidentemente invece d'attenersi alle memorie originali si sono affidati al dato errato che ne ha riportato G. Bruni (⁴), autore primo dell'equivoco; e così tutti per opera di un solo, che a loro discolpa è italiano, hanno fatto dire all'autore perfettamente l'opposto di ciò che egli aveva scritto.

Non è privo d'interesse notare come anche Walden abbia rinunziato a prepararsi l'ossicloruro di fosforo veramente assoluto. Dopo averlo ottenuto col p. f. 1°,25 soggiunge (l. c. 309) « Weitere Versuche, den Schmelzpunkt auf die Höhe von + 2° (Besson) oder + 2°,5 (Thorpe) zu bringen, wurden unterlassen wegen der

(¹) Pag. 3 della Gazzetta e pag. 453 dei Rendiconti.
(²) Nei Rendiconti, per errore accidentale di stampa, manca il segno — .
(³) L. c. Bulletin, 898; Gazzetta, 162; Rendiconti 210.
(⁴) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer Tabellen, p. 501 (1905).

unangenehmen Eigenschaften des Phosphoroxyclorids... » e dice di essersi avvalso di tale prodotto come solvente.

Noi abbiamo tentato ora di cercare di averlo assoluto e determinarne il punto di congelamento. Il lavoro riesce invero lento e penoso; perchè non basta eseguirlo al riparo d'ogni traccia d'umidità, ma è necessario condurlo sino alla fine senza interruzione; il riposo di qualche ora fa abbassare di nuovo il punto di congelamento raggiunto, per causa che non è in relazione con l'umidità atmosferica.

Il procedimento che abbiamo seguito è quello indicato da Walden: cioè l'ossicloruro del commercio, che ci veniva fornito dalla Casa Erba di Milano, si fece ricadere due volte su una piccola quantità d'anidride fosforica, facendo passare contemporaneamente una corrente di CO_2 anidra. Si distillò in tutti i due casi frazionatamente a pressione ordinaria, raccogliendo la frazione mediana che passò la prima volta tra 107-108° e la seconda a temperatura quasi costante di 107°. Così ottenuto fuse a 0°,864; si sottopose allora a ripetute cristallizzazioni parziali, seguite da rapida ma, quanto più si potè, completa decantazione delle acque madri. Esse vennero compite nella medesima boccetta a smeriglio in cui s'era raccolto il prodotto della distillazione, alla quale, per chiuderla, si adattava il termometro del crioscopo a mezzo d'un sottile anello di gomma: e si raffreddava solamente con ghiaccio fondente.

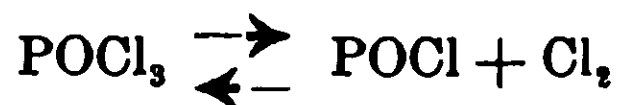
I punti di congelamento che si osservarono nelle successive operazioni furono i seguenti:

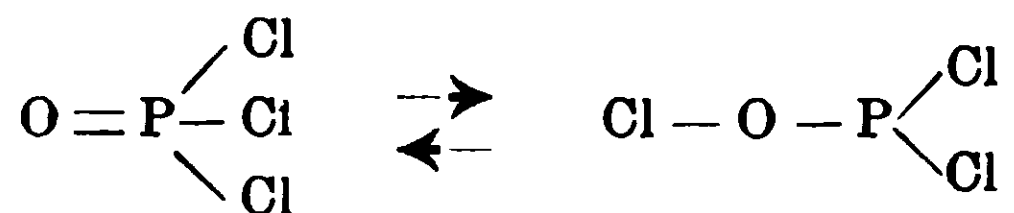
II. 0°,878; III. 1°,118; IV. 1°,148; V. 1,370

le due determinazioni successive fornirono valori di poco inferiori a quest'ultima. Essendo sopragiunta la notte si, chiuse bene la boccetta col suo turacciolo a smeriglio ben secco, e si conservò in essicatore contenente anidride fosforica. La dimane, dopo 12 ore di riposo e dopo avere controllato di nuovo lo zero del termometro, in due successive cristallizzazioni frazionate e decantazioni si ebbe 1°,185 e 1°,255. Intanto il prodotto residuale si era reso insufficiente per continuare lo studio e si dovette sospendere. Altre esperienze non ci fornirono mai valore più elevato di 1°,37, che adottiamo come la massima temperatura di congelamento che

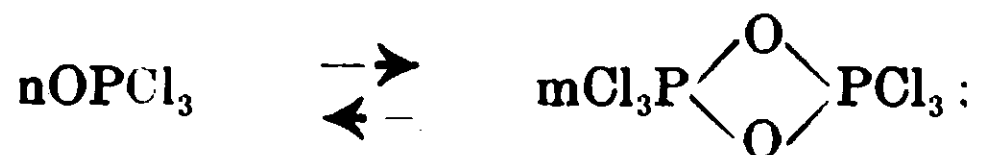
l'ossicloruro di fosforo possa raggiungere, ritenendo come erronee quelle più elevate sudette ottenute da Besson e Thorpe.

Abbiamo voluto eseguire qualche esperienza per ricercare a che cosa si dovesse il sudetto abbassamento nella temperatura di congelamento che subisce l'ossicloruro di fosforo col riposo, indipendentemente, come si è visto, da ogni traccia d'umidità pervenuta dall'atmosfera, e che l'igroscopicità del vetro non ci sembra sufficiente a giustificare. Nel dubbio che potesse provvenire da parziale dissociazione di questa natura:

$$POCl_3 \rightleftarrows POCl + Cl_2$$

o altra analoga, con messa in libertà di cloro, abbiamo fatto passare sul prodotto quasi assoluto, dopo un giorno di riposo, una corrente d'aria secca, che si fece poi gorgogliare in acqua: con la soluzione amido-iodurata non si constatò alcuna traccia di cloro libero. Altra ipotesi che si affacciò alla mente fu che il prodotto puro potesse risultare da uno stato d'equilibrio così fatto:

$$O = P\begin{matrix} / Cl \\ - Cl \\ \backslash Cl \end{matrix} \rightleftarrows Cl - O - P\begin{matrix} / Cl \\ \backslash Cl \end{matrix}$$

In questo caso essendo il secondo termine un'anidride mista, per azione dell'acqua, assieme agli acidi cloridrico e fosforico, si sarebbero dovuti ottenere pure dell'acido ipocloroso e fosforoso. Ma facendo avvenire tale decomposizione lentamente a 0^0, tenendo il recipiente in ghiaccio ed in presenza di qualche goccia di soluzione $^n/_{10}$ di $KMnO_4$ ed agitando non si constatò alcuna decolorazione, anche impiegando notevole quantità di prodotto.

L'ipotesi che riteniamo più probabile è che, possedendo l'ossicloruro di fosforo un certo grado d'associazione molecolare, come uno di noi (Oddo) ha dimostrato [1], con la cristallizzazione parziale e la decantazione delle acque madri quando è puro si viene a rompere l'equilibrio in cui si trovava:

$$nOPCl_3 \rightleftarrows mCl_3P\begin{matrix} / O \backslash \\ \backslash O / \end{matrix}PCl_3;$$

[1] Gazz. chim. ital. XXXII,II,132 (1902)

ma col riposo questo stato d'equilibrio ritorna a stabilirsi, e da ciò l'abbassamento nel punto di congelamento, perchè si ha come la soluzione del termine dimero che lentamente si ricostituisce nella parte rimasta dell'altro. [1] Comunque sia, tale abbassamento ci ha dispensato, e crediamo a buon dritto, d'affaticarci a preparare, per le esperienze che ora esporremo, dell'ossicloruro di fosforo col massimo di congelamento; e per il medesimo motivo non crediamo che Walden, che non fa cenno di tale fenomeno, abbia potuto usare sempre, com'egli dice, dell'ossicloruro che fondeva a 1,25°.

Nel purificare il solvente per gli usi crioscopici di solito ora ci siamo limitati ai due trattamenti con anidride fosforica e successive distillazioni frazionate descritti avanti, e ad una o due cristallizzazioni parziali con decantazione delle acque madri. Si otteneva così col punto di congelamento che variava da 0°,4 a 0,9 al più, e questo veniva usato.

2. *Costante crioscopica.* — G. Oddo nelle esperienze sudette, impiegando sempre solvente che fondeva al di sotto di O°, ne ricavò il valore della costante dalle determinazioni eseguite con CCl_4, toluolo, S_2Cl_2 e Br_2. Pur essendo riuscita 70.16 la media di tutti i risultati sperimentali ottenuti avendo osservato che quelli forniti da questi tre ultimi corpi erano molto concordanti tra di loro ed oscillavano di poche decimali in più o in meno intorno alla cifra 69, propose d'adottare questo valore come costante empirica E di essa trovò conferma nello studio di tutte le sostanze che si scioglievano lasciando indubbiamente la molecola intera, e cioè dei seguenti corpi: ICl, $SiCl_4$ e $SiBr_4$, PCl_3 (II serie) e PCl_5 oltre di SCl_2.

Invece Walden impiegò sempre solvente quasi assoluto, p. f. 1,25° egli dice, e con esso per le diverse sostanze cimentate ottenne per K le seguenti medie di valori:

naftalina	79,9
benzolo	78,5
nitrobenzolo	75,5
PCl_3	73,8
CCl_4	76,1
Media	76,8

e questo valore così alto 76,8 adottò e propose come costante.

[1] Osservazione analoga è stata fatta recentemente da A. Smits e H. L. de Leeuw col fosforo - Chem. Zentr. I, 1338 (1911)

Basta uno sguardo a queste cifre per accorgersi come non vi si trovino due medie che concordino tra loro. Tra la più alta e la più bassa intercede la differenza di 6,11. Tali distacchi non potevano essere fortuiti.

Prima però di passare alla ricerca della causa perturbatrice, abbiamo voluto ripetere qualcuna delle esperienze eseguite da Oddo con ossicloruro di fosforo fondente al di sotto di 0°. Purificammo a tale scopo quello del commercio come s'era usato allora, cioè soltanto facendovi gorgogliare una corrente d'aria secca, raccogliendo alla distillazione la frazione mediana p. e. 107-108° e cristallizzandola due volte frazionatamente, decantando le acque madri. Fondeva a $= 1°,212$.

Ecco i risultati ottenuti:

Protocloruro di zolfo. $S_2Cl_2 = 135.0$.

$POCl_3$	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K
18,7393	0,5932	3,165	1°,677	71,2
—	1,0982	5,869	3,055	69,5
			Media. . .	70,1

Toluene. $C_6H_5CH_3 = 92$.

21,1958	0,2710	1,278	0°,990	71,1

Nelle suddette esperienze di dieci anni addietro G. Oddo con S_2Cl_2 aveva ottenuto $K = 69,38$ e 69,32; e col toluene 69,64. L'accordo è buono, data la natura dei solvente; e come costante empirica per l'ossicloruro che contenga degli idrati e fonda a circa 1° al di sotto di 0° si può conservare quella ricavata allora, cioè 70,2.

Il valore di questa costante diventa un po' più alto con l'ossicloruro che sia stato disidratato facendolo ricadere su anidride fosforica col metodo sudetto. e che fonde al di sopra di 0°; mai però di tanto da raggiungere la cifra di 76,8 che vi ha assegnato Walden.

Ecco i risultati ottenuti da noi con ossicloruro di fosforo così purificato, che, come abbiamo detto, fuse nel corso delle esperienze tra 0°,4 e 0,9:

1. *Anidride acetica.* $(CH_3CO)_2O = 102$.

$POCl_3$	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K.
21,000	0,2675	1,274	0°,917	73,4
—	0,5086	2,403	1 ,689	71,6
—	0.8489	4,042	2 ,794	70,5
16,3180	0,5230	3,205	2°,297	73,1
—	0,6988	4.282	2 ,982	71,0
			Media. . .	71.9

2. *Etere propilico.* $(C_3H_7)_2\ O = 102$.

$POCl_3$	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K.
19,3601	0,2391	1,235	0°,871	71,9
—	0,3261	1,684	1 ,201	72,7
—	0,7067	3,650	2 ,511	70,2
			Media. . .	71,6

3. *Acetone.* $CH_3.CO.CH_3 = 58$.

$POCl_3$	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K.
23,2545	0,1478	0,635	0°,803	73,3
—	0,3859	1,659	2 ,079	72,6
23,7665	0,1843	0,775	0°,949	71,0
			Media. . .	72,3

4. *n-Essane.* $C_6H_{14} = 86$.

$POCl_3$	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K.
20,6015	0,1591	0,772	0°,657	73,2
—	0,4691	2,277	1 ,916	72,3
18,9586	0,2229	1,175	1°,000	73,1
			Media. . .	72.9

5. *Protocloruro di zolfo.* $S_2Cl_2 = 135$.

$POCl_3$	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K.
19,1040	0.4850	2.435	1°,322	73,2
20,9445	0,3036	1,449	0°,798	74,3
—	0,5833	2,784	1 ,524	73,9
			Media. . .	73,8

6. *Cicloessanone.* $C_6H_{10}O = 98$.

$POCl_3$	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K
20.6547	0,1910	0,925	0°.655	69,4
—	0,3755	1,818	1 ,304	70,8
—	0,5585	2,704	1 .955	70,8
			Media. . .	70,2

Riepilogando, nello studio di queste sei sostanze si sono avute le seguenti medie di K:

Anidride acetica	71.9
Etere n-propilico	71,6
Acetone	72,3
N-essane	72,9
S_2Cl_2	73,8
Cicloessanone	70,2
Media generale K.	72,1

Interpolatamente a queste sostanze, e facendo uso del medesimo solvente ,ne abbiamo studiate altre con le quali si ottenevano valori di K molto più elevati. Tali sostanze furono le seguenti:

1. *Benzolo.* $C_6H_6 = 78$.

$POCl_3$	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K
20,4406	0,1858	0,909	0,891	76,4
—	0,3388	1,657	6,611	75.8
			Media. . .	76.1

2. *Toluolo.* C_6H_5 $CH_3 = 92$.

$POCl_3$	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K
19,6880	0,1885	0,942	0°,830	81,1
—	0,3603	1,830	1 ,580	79,4
21.5135	0,1319	0.613	0 ,532	79,8
—	0,3017	1,420	1 ,206	78,1
			Media. . .	79.6

3. *Nitrobenzolo.* C_6H_5 $NO_2 = 123$

$POCl_3$	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K
18,2548	0,1377	0,754	0°,465	75,8
—	0,3445	1,887	1 ,151	75,0
			Media. . .	75,4

4. *Naftalina* $C_{10}H_8 = 128$.

$POCl_3$	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K
22,0875	0,1090	0.493	0°,304	78,9
—	0,2295	1,039	0 ,634	78,1
—	0,3825	1,732	1 ,074	79,4
			Media. . .	78,8

5. α-*Nitronaftalina*. $C_{10}H_7\ NO_2 = 173$

22,058	0,1919	0,869	0°,410	81,6
—	0,3715	1,684	0 ,796	81,6
—	0.5117	2,319	1 ,064	79,3
19,6814	0,2449	1,244	0°,579	80,5
—	0,3520	1,788	0, 854	82,6
			Media. . .	81,1

6. *Indene*. $C_8H_7N = 117$.

23,5956	0,1894	0,8026	0°.548	79,2
—	0,3661	1,5515	1 .034	77.3
			Media. . .	78,3

Riepilogando, i valori delle medie di K ottenuti con queste altre sei sostanze sono:

Benzolo	76,1
Toluolo	79,6
Nitrobenzolo	75,4
Naftalina.	78,8
α-nitronaftalina	81,1
Indene.	78.3
Media generale K =	78,2

La differenza con la media generale precedente è molto sensibile, cioè di 6,1. Quale delle due è la più esatta?

La prima è ricavata dallo studio di cinque composti organici di cui quattro alifatici a funzione diversa, ed uno aliciclico; ed una sostanza inorganica cioè S_2Cl_2. Sia le singole determinazioni che le medie differiscono di poco tra di loro; si distacca da tutte

un po' quella del cicloessanone; se si volesse eliminare questa la media delle altre cinque salirebbe da 72,1 a 72.8.

La seconda media generale invece risulta esclusivamente dal comportamento di sostanze della serie aromatica; le quali tutte hanno dato risultati di K superiori a quello della media precedente, e le medie delle singole sostanze sono notevolmente discordanti tra di loro.

Tutto rendeva evidente che l'ossicloruro di fosforo agisce sui composti aromatici nel discioglierli. Esso vi può agire sostituendovi dell'idrogeno o con —Cl ovvero con — $POCl_2$.

In un caso o nell'altro viene ad aumentare il numero delle particelle crioscopicamente attive; e ciò determina un abbassamento termico superiore a quello che si sarebbe avuto con la sostanza inalterata, e quindi anche di K; per la nota relazione:

$$KC = MA$$

per cui aumentando A (abbass. term.) e restando costanti M (molecola) e C (concentrazione), deve aumentare anche K.

L'esperienza ha confermato la nostra previsione. Benzina, nitrobenzina e naftalina furono versate in $POCl_3$ p. c. 0°,7-0°,8 nelle condizioni crioscopiche di temperatura e concentrazione, e dopo aver conservato le tre soluzioni per mezz'ora su miscuglio frigorifero, che segnava — 5°, vennero versati goccia a goccia, ed agitando, in acqua distillata raffreddata esternamente con ghiaccio. Avvenuta la decomposizione completa dell'ossicloruro i tre prodotti ottenuti vennero agitati con etere e le soluzioni eteree lavate ripetutamente con acqua sino a che le acque di lavaggio non diedero più reazione di cloro ionico.

Quella contenente la naftalina richiese perciò sino a 20 lavaggi, un po' meno le altre due. Scacciato allora l'etere i residui furono bruciati con calce viva esente di cloro: la nitrobenzina specialmente, ed un po' meno la naftalina, indicarono che contenevano del cloro di sostituzione. Nessuna traccia se ne riscontrò nella benzina.

Tutte le acque madri e quelle di lavaggio furono neutralizzate con idrato baritico, evaporate a secco e riprese con alcool assoluto, di nuovo evaporate a secco e riprese con altro alcool assoluto. Scacciato il solvente i residui disciolti in acqua diedero

tutti e tre uno scarso precipitato di solfato di bario, che dimostrava la formazione in piccola quantità di acidi fosfonici.

Tutto ciò dimostra che con le sostanze aromatiche avvengono le due sostituzioni che abbiamo detto sopra; perciò non si possono impiegare per la determinazione della costante. Questa quindi resta definita K = 72,1 che è il valore da noi ora ottenuto con la prima serie di prodotti.

Walden ha fatto osservare che prima di Oddo, cioè fin dal 1891, Huntley aveva determinato il valore di questa costante impiegando solamente PCl_3, ed aveva trovato K = 73,7. Questo valore era allora sfuggito ad Oddo, come ad altri, per difetto dell'indice dei Referate dei Berichte, delle cui indicazioni allora egli poteva avvalersi, e nel quale nel 1891 e 1892 non comparisce nemmeno la parola Phosphorilchlorid o Phosphoroxyclhorid, ed il lavoro di Huntley si può rintracciare soltanto conoscendo il nome dell'autore (1).

3. Determinati così il valore di K ed il punto di fusione, il calore latente di fusione dell'ossicloruro di fosforo risulta, secondo la formula di Van't Hoff:

$$\lambda = \frac{0,02 \, . \, T^2}{K} = \frac{0.02 \; (274,37)^2}{72,1} = 20,9$$

Walden invece aveva calcolato λ = 19,8, fondandosi sulla costante K = 76,8 da lui ricavata, che abbiamo dimostrata erronea, e sul punto di congelamento 2,5 che aveva dato Thorpe dell'ossicloruro di fosforo, che, come abbiamo visto, è irraggiungibile.

CONCLUSIONI.

Da tutto quanto abbiamo ottenuto sperimentalmente si ricava:

1. L'ossicloruro di fosforo che contiene ancora degli idrati ed ha un punto di congelamento di circa 1° al di sotto di 0° se viene usato come solvente mostra una costante crioscopica empirica corrispondente a quella determinata da G. Oddo dieci anni addietro, cioè di 70,2.

2. Il più alto punto di congelamento che si è potuto far raggiungere all'ossioloruro purificandolo solo per distillazione frazionata su P_2O_5 e successive ripetute cristallizzazioni parziali e decantazioni è di 1°,37. Quindi i valori superiori dati da Besson e Thorpe

(1) Berichte XXIV, Referate, 620 (1891).

debbono ritenersi errati; va inoltre cancellato dalla letteratura quello di — 1,782 o + 1,782 che vennero erroneamente attribuiti a G. Oddo prima da Bruni, poi da altri, compreso Walden.

3. L'ossicloruro di fosforo che ha raggiunto il massimo di congelamento nel modo su detto non lo conserva. Per la crioscopia basta purificarlo per disidratazione su P_2O_5, distillazione e qualche cristallizzazione parziale per averlo in grado di essere usato. Così preparato si ottiene col punto di fusione che varia da 0,4 a 0°,9.

4. Con un prodotto di questo grado di purezza la costante crioscopica che si ricava è un po' più alta che nel caso precedente, in media si ha K = 72,1. La piccola differenza con la costante precedente forse è da attribuirsi a formazione nel primo caso di cristalli misti degli idrati col solvente. Le sostanze contenenti il nucleo aromatico non si possono impiegare a tale scopo, perchè in generale vengono intaccate, con sostituzione dell'idrogeno del nucleo con — Cl o — $POCl_2$. Perciò la costante K = 76.8 trovata da Walden si deve ritenere erroneamente elevata.

5. Da questi due dati con la formola di Van't Hoff si calcola per l'ossicloruro di fosforo il calore latente di fusione $\lambda = 20,9$.

Qaesto solvente per l'azione irritante ch'esercita sulle mucose, la sua grande igroscopicità e l'attitudine che ha a reagire non è certamente dei più facili a maneggiarsi in crioscopia. Tuttavia le applicazioni che ne aveva trovato G. Oddo sia per lo studio delle anidridi ossigenate e cloroanidridi, che hanno avuto ora estensione nel lavoro di Walden, sia per definire la natura salina e la forma di dissociazione ionica di alcuni composti alogenati che, contrariamente a quanto avviene con l'acqua, vi si sciolgono senza reagire, lo rendono un solvente pregevole.

Descriveremo in prossime memorie altre sue importanti applicazioni in crioscopia.

Pavia, Istituto di Chimica generale, agosto 1911.

Sugli eteri bicloro 1.2-, tricloro 1.2.2[1] - e tetracloro n- propilici

di GIUSEPPE ODDO e GUIDO CUSMANO (1)

(Giunta il 9 settembre 1911).

Nota Vi sugli eteri clorurati (2).

Circa otto anni addietro fu da noi intrapreso lo studio della clorurazione diretta dall'etere n-propilico, che non si era mai tentata.

In un primo lavoro (3) dimostrammo che l'attacco del cloro non si può limitare ad ottenere uno o più termini isomeri monoclorurati; poichè pur facendo aumentare il peso dell'etere, a temperatura ordinaria, di un gr.-at. di cloro per ogni gr.-mol. di etere, meno uno, si perviene ad un bicloro ed un tricloro-etere, con piccole quantità di termini superiori e rimane molto prodotto primitivo inalterato. Riguardo a questo fatto l'etere propilico si comporta come l'etilico, il quale com'è noto, nelle medesime condizioni fornisce come primo prodotto il composto biclorurato CH_2-Cl.CHCl-O-C_2H_5; mentre l'etere metilico incomincia col dare il derivato monoclorurato.

In un lavoro successivo (4), poichè Brochet, clorurando l'alcool propilico, aveva creduto d'ottenere, e con rendimento quasi teorico, un etere propilico biclorurato (5), ne ripetemmo la preparazione allo scopo di paragonare questo suo prodotto col nostro. Trovammo che, contrariamente a quanto egli aveva asserito, l'azione del cloro sull'alcool si svolge in modo molto complesso e dal miscuglio di sostanze che piglia origine non si riesce a separare, nè

(1) Questo lavoro e la Nota VII seguente furono compiti a Cagliari nel 1905, ultimo anno di mia permanenza in quell'Università. Difficoltà inattese sopraggiunte allora, le numerose occupazioni del laboratorio che son venuto a diriggere ed i nuovi impegni scientifici miei e del mio collaboratore ne hanno fatto differire sino ad oggi la pubblicazione. G. Oddo.

(2) Vedi lavori precedenti Gazz. chim. it., 33, II, 372, 373, 419 (1903); 35, I, 46 (1905) e 36, I, 480 (1906); e Rend. Acc. Lincei XIV. s V. 587 (1906).

(3) Gazz. chim. it. 33, II, 419 (1903) l. c.

(4) Gazz. chim. it. 35, I, 46 (1905) l. c.

(5) Ann. Chim. Phys. 7a serie, X, 335.

anche in piccola quantità, una frazione a p. e. costante, della composizione dell'etere biclorurato. Soltanto con processo indiretto, preparandone cioè il composto piridico. facilmente purificabile, siamo riusciti a dimostrarvi la presenza di un tale etere e la sua identità con quello ottenuto da noi. Queste ricerche ci diedero inoltre occasione di dare un'interpretazione più corrispondente ai fatti di quella pubblicata da Brochet del processo pel quale si formano gli eteri alogenati clorurando gli alcooli relativi.

Corretti questi dati erronei abbiamo continuato lo studio degli eteri propilici clorurati ricavati col nostro metodo, ed oltre i due termini sudetti bi- e trialogenato, in questa Memoria ne descriveremo pure uno tetraclorurato.

Rimandando alla parte sperimentale la descrizione dei processi di preparazione, e dei nuovi prodotti di scissione e di condensazione che ci hanno forniti riassumeremo nell'introduzione soltanto i fatti che sono valsi a dimostrare il posto che occupano in ciascuno di essi gli atomi di cloro.

I. *Etere 1. 2 bicloropropilico.* CH^3. CHCl. CHCl-O- C^3H^7 — La posizione 1-2 dei due atomi di cloro, e nel medesimo propile, risulta dal seguente comportamento:

a) Decomponendo quest'etere con acido solforico concentrato, col metodo rapido che verrà descritto in una Nota successiva ed al quale sempre ci riferiremo in casi simili, ovvero con mezzi blandi, si ottiene soltanto l' aldeide α-monocloropropionica CH_3CHCl. COH, la quale dimostra che uno dei due atomi di cloro si trova in posizione 2.

b) Similmente mettendo a contatto l'etere con soluzione acquosa di urea o di uretane si formano, assieme ad alcool n-propilico, i medesimi prodotti che impiegando in sua vece l'aldeide α-cloropropionica, come sarà esposto nella Nota VII.

c) Nella Nota I (l.c.) si dimostrò che trattando quest'etere con soluzione acquosa di nitrato d'argento in presenza d'acido nitrico si dosava, ed esattamente, un solo atomo di cloro. Avendo trovato poco dopo Litterscheid [1], nello studio degli eteri metiletilici clorurati, che in queste condizioni si eliminano di solito soltanto gli atomi di cloro legati al carbonio in posizione 1 rispetto all'ossi-

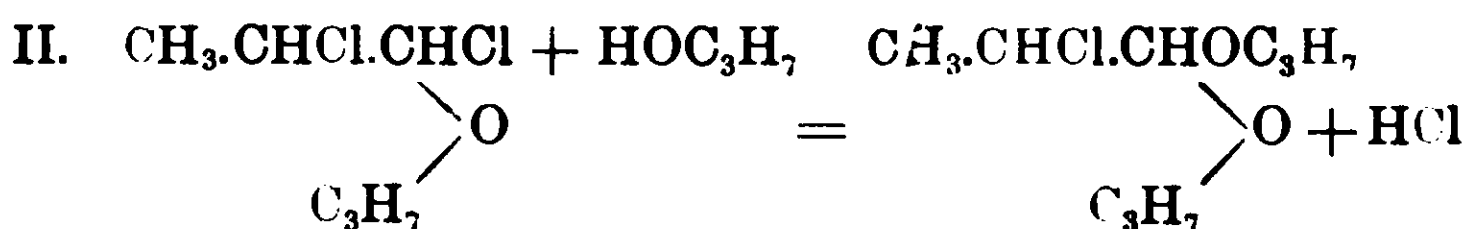
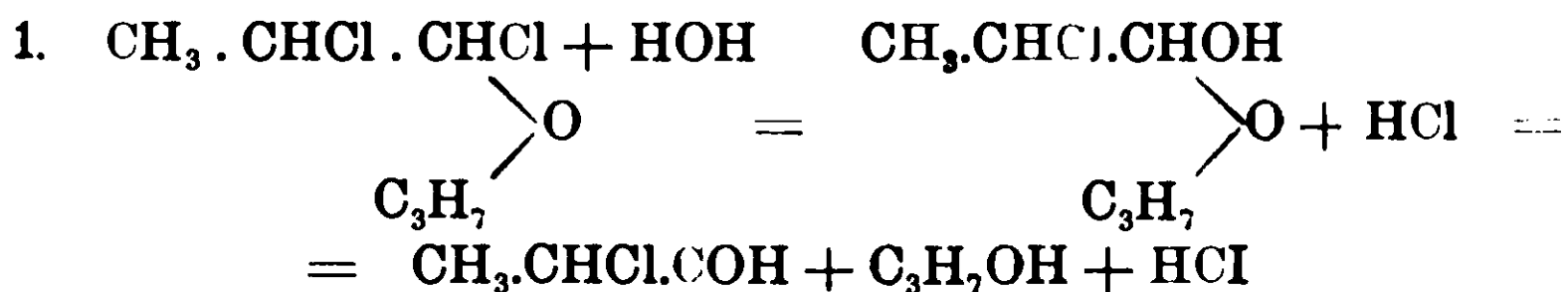
[1] Annalen *330*, 118 (1903); *334*, 1 e 49 (1904).

geno [1], si puo ricavare che nel nostro etere bicloro-n-propilico il secondo atomo di cloro si trovi in posizione 1. Alla medesima conclusione si viene col fatto da noi pure dimostrato nella Nota II che quest'etere clorurato fornisce un composto monopiridico. Secondo lo stesso Litterscheid (l c.) il numero di molecole di base che entrano in combinazione sta pure ad indicare quello degli atomi di cloro che si trovano in posizione 1 negli eteri clorurati.

d) Bollito con acqua fornisce, assieme ad aldeide α-monocloropropionica, il monocloroacetale: $CH_3 . CHCl . CH (OC_3H_7)_2$, il quale, decomposto con acido solforico, fornisce anch'esso aldeide monocloro-2-propionica. L'etere bicloro-n-propilico si comporta quindi con l'acqua, per questa parte, come l'etere etilico triclorurato, studiato da G. Oddo e E. Mameli [2]; ed il suo processo di decomposizione si può rappresentare per analogia con le equazioni:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3 . CHCl . CHCl \\ \quad\quad\quad\quad\quad \rangle O \\ C_3H_7 \end{matrix} + HOH = \begin{matrix} CH_3.CHCl.CHOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad \rangle O \\ C_3H_7 \end{matrix} + HCl =$$

$$= CH_3.CHCl.COH + C_3H_7OH + HCl$$

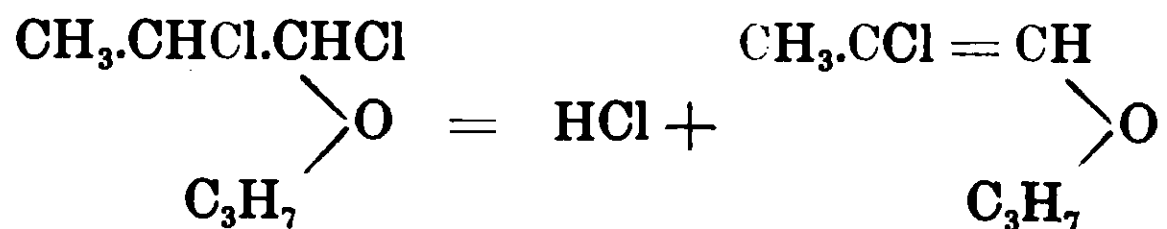
$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_3.CHCl.CHCl \\ \quad\quad\quad\quad\quad \rangle O \\ C_3H_7 \end{matrix} + HOC_3H_7 = \begin{matrix} CH_3.CHCl.CHOC_3H_7 \\ \quad\quad\quad\quad\quad \rangle O \\ C_3H_7 \end{matrix} + HCl$$

Se infatti si tratta l'etere propilico biciorurato con alcool propilico si ottiene il medesimo acetale monoclorurato.

e) Se si fa bollire a lungo da solo a pressione ordinaria perde una molecola d'acido cloridrico e dà un etere monocloro-propilenpropilico, il quale per decomposizione con acido solforico fornisce l'aldeide α-monocloropropionica. Si è quindi eliminato l'atomo di cloro in posizione 1; e poichè il medesimo processo si compie nell'etere etilico triclorurato [3], per analogia diventa molto probabile che anche in questo etere i due atomi di cloro si trovino nel medesimo propile, e che si possa quindi rappresentare il fenomeno con l'equazione:

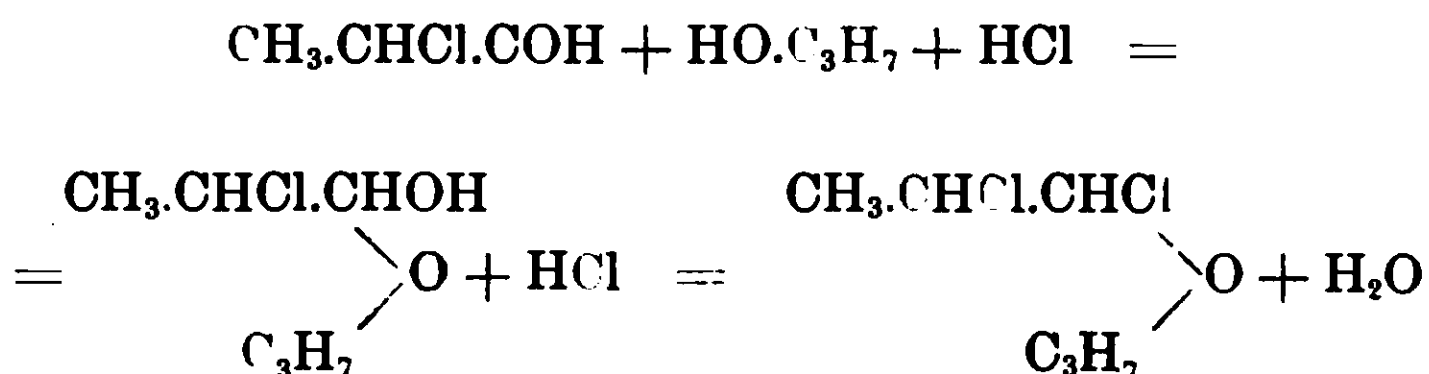
[1] Soltanto in un etere contenente molto cloro, cioè nel $CHCl_2$-$CHCl$-O-CH_2Cl trovò che dei due atomi di alogeno in posizione 1 il secondo si elimina con una certa difficoltà (l. c. *330*, 122).

[2] L. c.

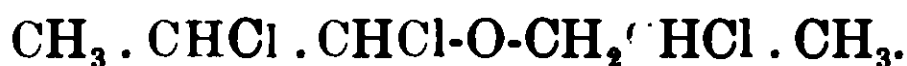
[3] L. c. 381.

$$CH_3.CHCl.CHCl \overset{}{>} O \ (C_3H_7) = HCl + CH_3.CCl = CH \overset{}{>} O \ (C_3H_7)$$

f) Questa probabilità si è trasformata in certezza con la sintesi che si è potuta fare dell'etere in esame, con un processo inverso di quello indicato dall'equazione I, cioè col metodo generale di sintesi di Wurtz e Frapolli: sulla mescolanza equimolecolare d'aldeide α-monocloropropionica e l'alcool n-propilico facemmo agire una corrente d'acido cloridrico secco sino a saturazione a freddo; col riposo di due giorni si separò l'etere 1-2 bicloropropilico:

$$CH_3.CHCl.COH + HO.C_3H_7 + HCl =$$

$$= CH_3.CHCl.CHOH \overset{}{>} O \ (C_3H_7) + HCl = CH_3.CHCl.CHCl \overset{}{>} O \ (C_3H_7) + H_2O$$

che aveva tutte le proprietà ed il comportamento dell'etere isolato nella clorurazione diretta.

II. *Etere 1 . 2 . 2' - tricloro-n-propilico*

$$CH_3 . CHCl . CHCl\text{-}O\text{-}CH_2CHCl . CH_3.$$

La posizione che occupano nella sua molecola i tre atomi di cloro risulta da questi fatti:

a) Due di essi si trovano negli atomi di carbonio 1 . 2 del medesimo propile. perchè l'etere triclorurato si può preparare dal biclorurato puro precedente, introducendovi un terzo atomo di cloro.

b) Decomponendo l'etere triclorurato con acido solforico si ottiene in prevalenza, e con buon rendimento, l'aldeide α-monocloropropionica, p. e. 85 86°: e nessuna frazione si riesce a separare nè a 48° (aldeide propionica), nè a 125-130°, e tanto meno cristallizzabile, che indicasse la formazione simultanea anche dell'aldeide isomera β-cloropropionica. conosciuta; ovvero delle dicloro α-α e α-β, anch'esse conosciute, delle quali la prima fonde a 111-112°, mentre della seconda non si hanno caratteri precisi [1].

c) Trattandolo in sospensione in acqua con soluzione acquosa

[1] Beilstein, Handb. org. Ch., II Auf. I, 942.

d'uretano o d'urea fornisce i medesimi prodotti di quelli che, come ho detto, si ricavano sia con l'etere biclorurato, che con l'aldeide α-monocloropropionica. L'altro pezzo della molecola non si è riusciti a separarlo.

Questi fatti non solo dimostrano che il terzo atomo di cloro è entrato nel secondo propile, ma che si trova in posizione 2'; poichè dei tre isomeri possibili (col cloro nel secondo propile):

$$\begin{array}{ccc} \begin{matrix} CH_3.CHCl.CHCl \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad > O \\ CH_3.CH_2.CHCl \end{matrix} & \begin{matrix} CH_3.CHCl.CHCl \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad > O \\ CH_3.CHCl.CH_2 \end{matrix} & \begin{matrix} CH_3.CHCl.CHCl \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad > O \\ CH_2Cl.CH_2.CH_2 \end{matrix} \\ I & II & III \end{array}$$

soltanto il secondo può fornire esclusivamente aldeide α-cloro-propionica.

d) Tale conclusione contro il primo isomero viene confermata dal comportamento dell'etere nelle reazioni diagnostiche di Litterscheid predette; per azione cioè della soluzione acquosa acida di nitrato d'argento perde quantitativamente un solo atomo di cloro; e similmente si combina con una molecola di piridina; quindi uno soltanto dei tre atomi di cloro si trova in posizione 1.

e) I risultati analitici hanno trovato conferma anche in questo caso nel processo di sintesi. Infatti facendo agire acido cloridrico secco su un miscuglio equimolecolare di aldeide α-monocloropropionica ed alcool allilico abbiamo ottenuto il medesimo etere triclorurato:

$$CH_3.CHCl.CHO + HO.CH_2.CH{=}CH_2 + 2HCl = \begin{matrix} CH_3.CHCl.CHOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad > O + 2HCl \\ CH_2 = CH - CH_2 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} CH_3.CHCl.CHCl \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad > O \\ CH_2 = CH.CH_2 \end{matrix} + HCl + H_2O = \begin{matrix} CH_3.CHCl.CHCl \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad > O \\ CH_3.CHCl.CH_2 \end{matrix} + H_2O$$

III. *Etere tetracloro-n-propilico* — Lo studio di questo prodotto non è ancora completo. Ecco quanto abbiamo osservato finora:

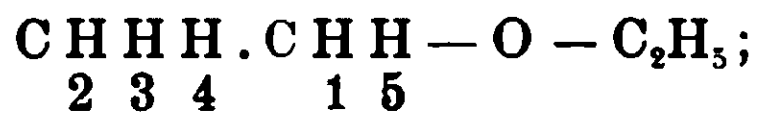
a) Decomponendolo con acido solforico fornisce, con discreto rendimento, sempre l'aldeide α-monocloropropionica; e nessuna

altra sia mono o bialogenata si è riusciti a separarne nei prodotti che bollono al di sopra di 85-86°, alla quale temperatura si raccoglie la prima.

b) Trattato con soluzione acida di nitrato d'argento elimina un solo atomo di cloro; e corrispondentemente addiziona una sola molecola di piridina.

È da rammentare però quanto abbiamo detto avanti in nota, che le reazioni diagnostiche di Litterscheid perdono della loro sensibilità col crescere del numero degli atomi di cloro contenuti nelle molecole degli eteri.

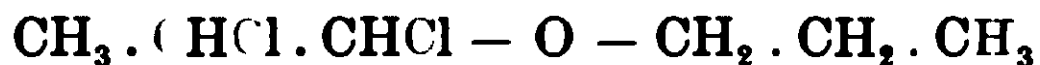
Dallo studio completo dei primi due termini e dai fatti raccolti per il prodotto tetraclorurato risulta che la clorurazione nell'etere propilico procede diversamente che nell'etilico. Difatti mentre in quest'etere il cloro va successivamente sostituendo prima tutti gli atomi d'idrogeno del medesimo etile, nell'ordine indicato dai numeri della seguente formola:

$$\underset{2\;3\;4}{CHHH}.\underset{1\;5}{CHH}-O-C_2H_5;$$

e soltanto quando la sostituzione è completa nel primo etile incomincia nel secondo; nell'etere propilico invece i primi due atomi entrano bensì simultaneamente nel medesimo propile; ma il terzo va nel secondo propile in posizione 2', cioè va a disporsi simmetricamente ad uno dei due atomi di cloro dell'altro propile. Ci resta ancora a dimostrare se questo andamento simmetrico si conservi nella formazione dell'etere tetraclorurato, e così via.

PARTE SPERIMENTALE

I.

Etere 1.2 bicloro-n-propilico.

$$CH_3.CHCl.CHCl-O-CH_2.CH_2.CH_3$$

Il processo di preparazione che abbiamo ora impiegato è quello descritto nella prima Memoria. Ci limitiamo quindi a rammentare qui soltanto che consiste nel far passare alla luce diffusa una corrente di cloro secco sull'etere propilico assoluto conservato a temperatura ordinaria, sino ad avere un aumento di peso di gr. 70,9 per ogni molecola grammo, meno due, di etere. Avendo potuto disporre

facilmente di notevole quantità di etere propilico puro, in grazia ad un nuovo processo generale d' eterificazione che verrà descritto in una Memoria a parte, abbiamo impiegato in ciascuna clorurazione gr 510 d'etere (5 gr. mol.). Il cloro viene da principio totalmente assorbito, colorando il liquido in giallo; ma se la temperatura di questo è di circa 25° non tarda ad incominciare lo sviluppo di torrenti d'acido cloridrico: se invece è più bassa l'attacco è sempre più lento; e così gr. 510 d'etere, nei quali s'era fatto disciogliere il cloro durante due ore, mantenuti alla temperatura di 15-18° richiesero circa due giorni per scolorarsi completamente. Conviene quindi clorurare a 25°. Inoltre nelle giornate nebbiose la reazione è più lenta; alla luce solare diretta si accelera moltissimo.

Per sostituire in quella quantità d'etere alla luce diffusa e a circa 25° gr. 10 d'idrogeno con gr. 354,5 di cloro (10 gr.-at.) occorsero 35-40 ore. L'aumento di peso, determinato per tempi uguali, diminuisce ogni volta assai rapidamente rispetto alla precedente, e la reazione tende a peso costante.

Scacciato, con la corrente d'aria secca, l'acido cloridrico rimasto in soluzione, il liquido residuale, che è un po' fumante, venne sottoposto alla distillazione frazionata a 15 mm. di Hg di pressione. Si raccolsero le seguenti tre frazioni:

1ª 40-96° ; 2ª 96-99° ; 3ª 99-145°

Di quest'ultima si dira parlando dell'etere triclorurato.

La prima frazione ridistillata a pressione ordinaria fornì una piccola quantità d'aldeide α-monocloropropionica, p. e. 85-86°; una porzione non molto rilevante di etere n-propilico inalterato; alcuni gr. di un corpo p. e. 144-147°; ed un residuo abbondantissimo, il quale ridistillato a 15 mm. di Hg di pressione passò in massima parte tra 96-99°, che si è unito all'altro.

Nella piccola quantità di liquido raccolto tra 144-147° le determinazioni di cloro diedero risultati che si avvicinavano al valore calcolato per un etere propilico monoclorurato. Difatti:

I. Sostanza gr. 0,2242 : AgCl gr. 0,2501
II. » » 0,2332 : » » 0,2602

Cl trovato % I. 27,57: II. 27,57: calcolato per $C_6H_{13}OCl$: 25,95.

Liquido limpido, d'odore grato etereo, che svolge pochi fumi. Per la piccola quantità che se ne è avuto a disposizione non si potè studiare ulteriormente.

La seconda frazione, p. e. 96-99° a 15 mm. di Hg. di pressione, era appunto l'etere n-propilico diclorurato, del quale si son potuti confermare i dati analitici e tutti i caratteri fisici e chimici descritti nella prima Nota, che tralasceremo di riportare.

Esporremo invece i risultati delle ricerche ora eseguite per determinarvi la posizione occupata dai due atomi di cloro e descriveremo i nuovi prodotti che ne abbiamo ottenuto.

a) *Decomposizione dell'etere propilico biclorurato per mezzo dell'acido solforico. Aldeide α-monocloropropionica:* $CH_3.CHCl.COH$.

Fu impiegato il metodo che verrà descritto in apposita Memoria, come accennammo avanti. Operando alla temperatura di 135-140°, si svolsero torrenti di HCl e passò abbondantemente un liquido incolore, che, riscaldato a ricadere sino ad eliminazione quasi completa dell'acido cloridrico che contiene disciolto, distillò in massima parte tra 84-87°; questa frazione ridistillata bollì quasi completamente a 85-86°.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2574: AgCl gr. 0,4041.

Cl trovato °/₀ 38,82: calcolato per C_3H_5OCl 38,40.

Liquido incoloro mobile, d'odore aldeidico pungente, ch'eccita la lacrimazione. Si mescola in tutte le proporzioni con etere, benzolo, acido acetico, cloroformio; e si combina con l'alcool e l'acqua con sviluppo di calore, come vedremo. Tuttavia nell'acqua è poco solubile. Con la soluzione di nitrato d'argento ammoniacale dà facilmente specchio d'argento. È l'aldeide α-monocloropropionica $CH_3CHCl.COH$; perchè l'isomero β: $CH_2Cl.CH_2.COH$, descritto da Grimaux e Adam [1], fonde a 34.5-35°,5 e distilla a 125-130°.

Poichè dall'insieme del comportamento dell'etere biclorurato, riassunto avanti, siam venuti a conoscere anche la posizione del secondo atomo di cloro, il processo di decomposizione risulta dato dalla seguente equazione:

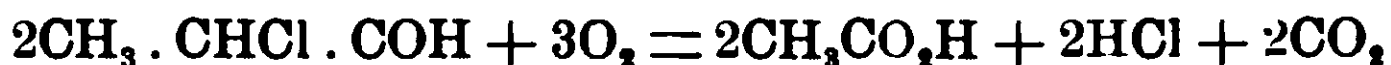
$$\begin{matrix} CH_3.CHCl.CHCl \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad > O \\ CH_3.CH_2.CH_2 \end{matrix} = CH_3CHCl.COH + HCl + CH_2 = CH_3$$

[1] Beilstein, l. c.

Però il propone che dovrebbe formarsi viene trattenuto dal-dall'acido solforico.

b) *Polimerizzazione dell'aldeide α-cloropropionica.*

Quest'aldeide era stata ottenuta prima di noi soltanto da Brochet [1], decomponendo con acqua l'etere bicloro-propilico, ch'egli aveva preparato, per quanto impuro, come si è detto avanti, e disidratando con acido solforico la frazione raccolta a 86-88°. Vi aveva dimostrato la posizione del cloro perchè ossidandola con permanganato potassico in soluzione alcalina ne aveva ottenuto HCl, CO_2 ed acido acetico:

$$2CH_3 . CHCl . COH + 3O_2 = 2CH_3CO_2H + 2HCl + 2CO_2$$

È da ritenere che egli non sia riuscito ad averla allo stato puro, poichè le proprietà che ne descrive non corrispondono del tutto a quelle da noi riscontrate, e segnatamente la tendenza alla polimerizzazione. Difatti egli ha osservato che trattandola con acido solforico o cloridrico, a temperatura ordinaria, ovvero a $-20°$, qualunque si fosse il tempo di contatto, non si solidifica; e solo nel determinarne il peso molecolare coi metodo crioscopico in acido acetico d'un campione preparato da più giorni, al quale non aveva eliminato tutto l'acido cloridrico proveniente dalla reazione, trovò M = 128, invece del calcolato 92,5; ed attribuì questa differenza ad un principio di polimerizzazione.

Invece l'aldeide da noi ottenuta si comporta un po' come la bicloroacetaldeide: pura, conservata in un tubo chiuso, rimane inalterata allo stato liquido. Invece conservata in boccetta con turacciolo a smeriglio può restare liquida per un tempo più o meno lungo (15 a 20 giorni persino), poi va diventando opalescente, sino a rapprendersi in una massa bianca, amorfa, talvolta impregnata di liquido, tal'altra assai compatta. Questa trasformazione poi si compie tanto più rapidamente quanto maggiore è la quantità di acido cloridrico che contiene in soluzione. Così il prodotto grezzo, quale proviene dalla decomposizione dell'etere, può anche in poche ore trasformarsi in parte in una massa bianca più o meno compatta. Però alcuni minuti di riscaldamento bastano a ridare una

[1] L. c., 343.

liquido limpido dal quale si può ottenere per distillazione l'aldeide pura.

Il polimero è quasi insolubile nei vari solventi organici. Spremuto tra carta bibula e lavato più volte con etere si presenta come polvere bianca, inodora. Non fonde, ma a 170-200° ritorna a decomporsi nell'aldeide liquida.

e) *Idrato dell'aldeide α-cloropropionica.*

Brochet non ha tentato di preparare un vero idrato dell'aldeide α cloropropionica. Egli descrive soltanto (1) che la frazione raccolta tra 86-88° nella decomposizione del suo etere clorurato con acqua dà all'analisi delle cifre che si avvicinano molto a quelle calcolate per $C_3H_7ClO \cdot 2H_2O$. Però ritiene più probabile che questo prodotto sia un miscuglio a punto d'ebollizione fisso, formato di 1 mol. d'aldeide pura e 1,85 di H_2O; e questa ipotesi crede d'avvalorare determinando il peso molecolare in soluzione acetica, che gli ha dato il valore 61.

Noi cercammo di preparare l'idrato normale $CH_3.CHCl.CH(OH)_2$ del nostro prodotto impiegando il metodo che ha dato così buoni risultati ad Oddo e Mameli nella preparazione dell'idrato di bicloroacetaldeide (2).

Perciò abbiamo pesato esattamente gr. 9,25 (1 mol. in d gr.) d'aldeide pura, e tenendo il palloncino in cui essa era contenuta attaccato ad una bilancia sensibile al mgr. abbiamo versato goccia a goccia gr. 1,8 d'acqua (pure 1 mol. in dgr.): abbiamo notato subito sviluppo di calore tale che da principio abbiamo dovuto raffreddare esternamente con acqua per poter continuare la pesata ad evitare ogni errore per differenza di temperatura; inoltre il contenuto del pallone, da prima mobilissimo, a poco a poco era divenuto oleoso e spesso; e quando la mescolanza fu nei rapporti stechiometrici l'odore pungente era quasi sparito.

Raffreddando questo prodotto, di aspetto uniforme, a lungo con miscuglio di ghiaccio e sale, sfregando con una bacchettina le pareti del vaso, in cui si trova, s'ispessisce fino a diventare quasi solido bianco; ma non arriva mai la cristallizzazione, anche col riposo di una notte su quel miscuglio. Se si toglie da esso ritorna

(1) L. c., 341.
(2) L. c., 398.

a diventar liquido spesso ed uniforme: e se si raffredda di nuovo allo stesso modo ripiglia lo stato pastoso. Abbandonato a sè per alcuni giorni si divide in due strati, e diluendo con acqua non si ha soluzione completa.

Se invece di raffreddare il miscuglio equimolecolare d'aldeide ed acqua, appena ottenuto, si sottopone alla distillazione, passa qualche goccia vicino a 80°; e tra 80,5 e 81 distilla quasi tutto, lasciando alcune gocce che arrivano a 99-100°, ed è acqua. La frazione raccolta tra 80,5-81° conserva i caratteri descritti avanti.

Analizzata, la sua composizione non corrisponde più a quella di 1 mol. d'aldeide per 1 mol. d'acqua.

Sostanza gr. 0,2502: AgCl gr. 0,3357.

Cl trovato °/$_0$ 33,17; calcolato per $C_3H_5ClO \cdot H_2O$: 32.07.

Il peso molecolare in soluzione acetica (perchè in benzina non dà soluzioni limpide), per concentrazioni comprese tra 0,72 e 2.22 varia da 54 a 64; e per la metà di $C_3H_5ClO \cdot H_2O$ si calcola 55.

Finalmente se si fa gocciolare sull'acido solforico a 135 140°, si riottiene facilmente l'aldeide anidra con ottimo rendimento.

Si deve quindi concludere che l'idrato dell'aldeide α-cloropropionica si ottiene fortemente dissociato in aldeide ed acqua, e perciò non si riesce a cristallizzarlo.

d) *Alcoolato dell'aldeide α-cloropropionica.*

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CHOH \searrow O \swarrow C_3H_7$$

Ad una mol. d'aldeide pura fu aggiunta esattamente una mol. di alcool propilico assoluto, nelle condizioni esposte per l'idrato: anche in questo caso si sviluppò molto calore, tanto che si dovette raffreddare ad evitare perdite. Dopo aver aggiunto l'alcool, il prodotto ottenuto conservava ancora l'odore dell'aldeide, ma molto attenuato. Distillato cominciò a passare a 80° circa, assieme a goccioline d'acqua; ma la temperatura salì rapidamente, e a 105° fece sosta e distillò la maggior parte del prodotto; poi ritornò a salire più rapidamente di prima, e fornì una piccola frazione tra 195-200°. La frazione principale p. e. 105°, ridistillata, si comportò

nello stesso modo. e all'analisi non fornì numeri corrispondenti a quelli teorici per l'alcoolato.

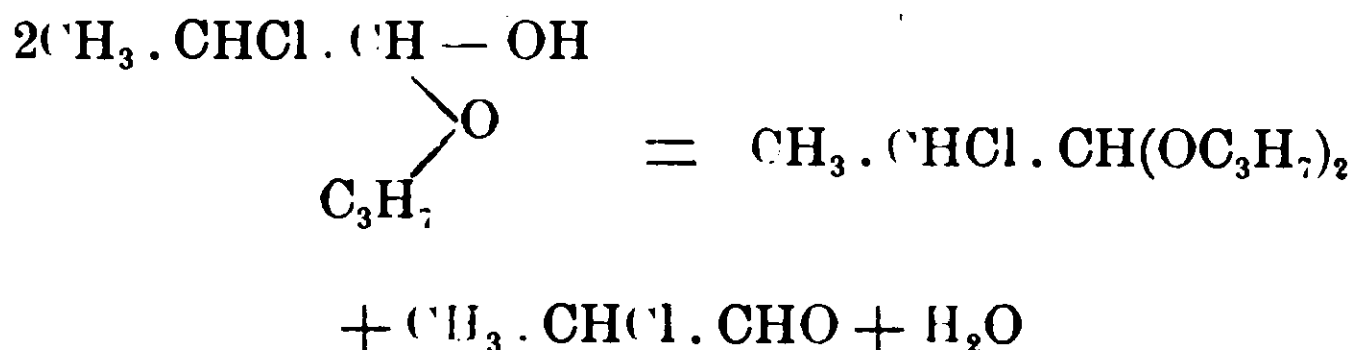
Però non si può non ammettere ch'esso si sia formato, non solo per l'innalzamento notevole di temperatura che avviene mescolando 1 mol. d'aldeide con 1 mol. d'alcool, ma perchè avendo determinato subito su di questo miscuglio, senza distillarlo, il peso molecolare col metodo crioscopico in benzolo ottenemmo i seguenti risultati :

Conc.	Abb. term.	Peso mol.
0.92	0.342	134,5
1.85	0.662	139,7
	Media	137,1

Per $C_6C_{13}ClO_2$ si calcola $M = 152,6$. La dissociazione molecolare è quindi molto più limitata che nell'idrato, si ha cioè $\alpha = 11,3\ ^0/_0$.

Quando si distilla, analogamente a quello che descrivemmo con l'alcoolato di bicloroacetaldeide [1], si decompone secondo l'equazione :

$$2CH_3 . CHCl . CH \begin{matrix} -OH \\ \diagdown O \\ \diagup \\ C_3H_7 \end{matrix} = CH_3 . CHCl . CH(OC_3H_7)_2$$

$$+ CH_3 . CHCl . CHO + H_2O$$

Difatti si raccoglie una certa frazione d'idrato di α-cloroaldeide, ed il prodotto che bolle tra 195-200° è appunto l'acetale propilico. monoclorurato nel posto 2, come vedremo avanti.

Nella Memoria successiva verranno descritti i composti che l'aldeide α-cloropropionica ci ha dato con l'uretano e l'urea.

e) *Azione dell'acqua in eccesso sull'etere 1. 2. bicloro-n-propilico.*

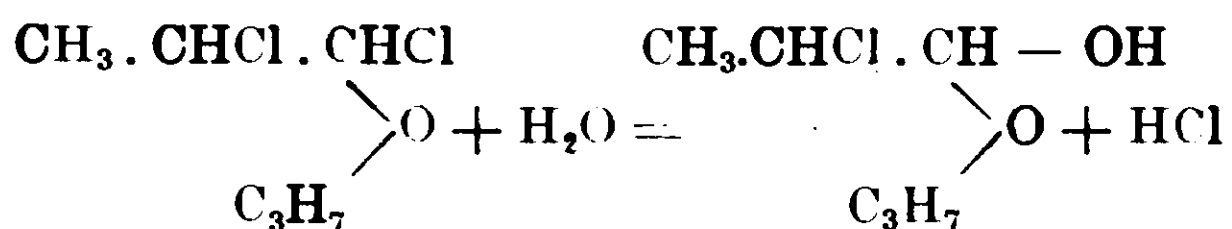
Si operò come nello studio dell'azione dell'acqua sull'etere etilico triclorurato [2], ed i risultati furono in parte della stessa natura. Gr. 50 d'etere diclorurato furono riscaldati a ricadere con il doppio volume d'acqua distillata: dopo alcuni minuti la parte oleosa

(1) L. c.
(2) L. c.

si raccolse alla superficie e si andò colorando in giallo rossastro. mentre si sviluppava odore d'aldeide e si avevano sussulti. talvolta violenti, con proiezione di liquido. Passate due ore si sospese di riscaldare e dopo raffreddamento si separò l'olio dall'acqua per mezzo d'un imbuto a rubinetto: questa, quasi neutralizzata, venne saturata con cloruro sodico ed estratta più volte con etere.

Queste due frazioni. così separate, furono riscaldate a lungo su cloruro di calcio fuso, rinnovando questo specialmente per l'estratto etereo, e quindi distillati frazionatamente ripetute volte. Fornirono i medesimi prodotti, con piccola differenza nei rapporti ponderali, e cioè aldeide α-monocloropropionica ed una frazione bollente a 195-200°. che era 2 cloroacetale propilico. Si ebbe un piccolo residuo oltre i 200°, il quale abbandonato lungamente a sè non cristallizzò.

Per azione dell'acqua sull'etere si hanno dunque i medesimi prodotti che nella distillazione dell'alcoolato. Possiamo concludere perciò che in primo tempo si formi questo corpo:

$$\begin{matrix} CH_3.CHCl.CHCl \\ \quad\quad\searrow \\ \quad\quad\quad O \\ \quad\quad\nearrow \\ C_3H_7 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3.CHCl.CH - OH \\ \quad\quad\searrow \\ \quad\quad\quad O \\ \quad\quad\nearrow \\ C_3H_7 \end{matrix} + HCl$$

il quale poi si decompone, dando origine all'aldeide α-monocloropropionica, acqua e monocloroacetale, secondo l'equazione data avanti.

f) *Azione dell'alcool propilico sull'etere 1-2 dicloropropilico Etere 2 cloro-propilidendipropilico.*

$$CH_3.CHCl.CH(OC_3H_7)_2.$$

Mescolando gr. 9,7 d'etere clorurato con gr. 3,4 d'alcool propilico assoluto (1 mol. : 1 mol) non si ebbe sviluppo di calore, nè di fumi di HCl Riscaldando a ricadere da principio si svolse abbondantemente HCl. poi l'eliminazione si fece lenta, e dopo qualche ora era quasi cessata.

Il prodotto della reazione, intensamente colorato, fu distillato frazionatamente a pressione ordinaria; le prime gocce passarono a 80°, poi la temperatura andò salendo gradatamente sino a 190°, ed era passato circa un terzo del liquido; il rimanente distillò tra

190–250°, e ridistillato più volte, fornì un liquido p. e. 195-197°. che venne analizzato:

Sostanza gr. 0,2224 : AgCl gr. 0.1613.

Cl trovato °/₀ 17.93; calcolato per $C_9H_{19}ClO_2$: 18.21. Era quindi l'acetale monoclorurato, formatosi secondo l'equazione:

$$CH_3 . CHCl . CHCl-O- C_3H_7 + HO . C_3H_7 =$$
$$= CH_3 . CHCl . CH (OC_3H_7)_2 + HCl.$$

identico a quello separato nella decomposizione dell'alcoolato col calore e nell'azione dell'acqua sull'etere diclorurato. Con quest'ultimo processo soltanto l'aveva ottenuto prima di noi Brochet nel suo lavoro più volte citato. La posizione 2 del cloro resta dimostrata dal fatto che decomposto con acido solforico concentrato col solito metodo ha fornito aldeide α-cloropropionica p. e. 85–86. Liquido mobile, incoloro, d'odore grato di erbe.

g) *Decomposizione dell'etere 1-2 bicloropropilico per azione del calore. Etere 2. cloropropilenpropilico.*

$$CH_3 . CCl = CH \diagdown O \diagup CH_3 . CH_2 . CH_2$$

Si operò come per la decomposizione dell'etere etilico triclorurato 1.2.2 [1]. Per evitare anche in questo caso l'uso dei turaccioli che vengono facilmente intaccati, si saldò a fuoco un pallone di circa cc. 150 ad una canna, alla quale venne applicato il refrigerante; si versarono dentro gr. 100 d'etere e si chiuse l'estremità superiore della canna del refrigerante con valvola ad acido solforico, alla quale venne fatta seguire una boccia di lavaggio con acqua per disciogliere l'HCl che si sviluppava; e si riscaldò a rete metallica a ricadere. Durante tutto il riscaldamento l'ac. solforico della valvola rimase incoloro, perciò non si è eliminato alcun prodotto organico. La soluzione acquosa d'acido cloridrico che si formava veniva titolata di tempo in tempo, ed anche in questo caso, come in quello dell'etere tricloroetilico preso a confronto, dopo parecchie diecine d'ore d'ebollizione (circa 100) l'eliminazione dell'ac. cloridrico divenne lentissima e quindi si sospese: benchè non

[1] L. c.

si fosse raggiunto il peso calcolato di HCl per l'eliminazione d'una molecola.

Il prodotto della reazione era brunastro, d'odore grato, e non irritava le mucose. Distillato frazionatamente incominciò a bollire a circa 130°; ma la temperatura salì rapidamente, e fra 144-147° si raccolse una discreta quantità di liquido incoloro; poi la temperatura ritornò a salire rapidamente, mentre incominciavano a svilupparsi fumi d'acido cloridrico, e si sospese: ma il residuo oscuro abbondante non fu studiato ulteriormente.

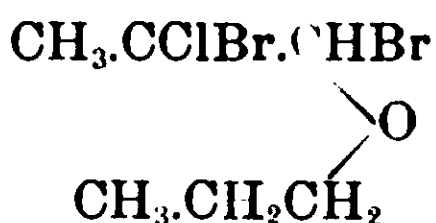
La frazione raccolta tra 144-147° ridistillata passò quasi tutta tra 145-146.5 ed all'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0.2410: AgCl gr. 0,2593.

Cl trovato °/₀ 26.64: calcolato per $C_6H_{11}OCl$; 26.34.

Liquido incoloro, di delicato odore etereo, scolora rapidamente l'acqua di bromo e la soluzione acquosa di permanganato potassico. Dei due atomi di cloro dell'etere biclorurato si è eliminato quello in posizione uno, perchè decomposto il nuovo etere ottenuto con acido solforico, col solito metodo, fornisce anch'esso l'aldeide α-cloropropionica, analogamente all'etere 2.2 bicloroetilenetilico, che ha dato la bicloroacetaldeide. Esso è quindi l'etere 2-cloropropilenpropilico, della formola data sopra.

Etere monocloro-2-bibromo-1-2-propilico.

$$\begin{array}{l} CH_3.CClBr.CHBr \\ \qquad\qquad\qquad\quad \searrow O \\ \qquad\qquad\qquad\quad \nearrow \\ \quad CH_3.CH_2CH_2 \end{array}$$

A gr. 4.4 (1 mol.) dell'etere non saturo ora descritto, sciolti in poco cloroformio, furono aggiunti a goccia a goccia gr. 5,2 (2 at.) di bromo. Da prima questo si combinò istantaneamente con sviluppo di calore per cui fu necessario raffreddare; ma dopo consumati circa i due terzi del reattivo cessò lo sviluppo del calore ed il liquido rimase rosso, nè si decolorò, anche dopo qualche giorno di riposo a temperatura ambiente ed alla luce diffusa. Lo stesso avvenne ripetendo il saggio senza usare cloroformio. Il prodotto della reazione che fumava abbondantemente, venne frazionato alla pressione di 2 cm. Le prime gocce passarono a 80°, ma la maggior

parte si raccolse a 140-142°; rimase un po' di liquido nero. La frazione p. e. 140-142°, fornì all'analisi:

Sostanza gr. 0,2841: AgCl gr. 0,1432; AgBr. gr. 0,3422.

Trovato %, Cl 12,46; Br. 52,31; calcolato p. $C_6H_4Br_2Cl$:Cl 12,03; Br. 54,3. Dosaggi eseguiti su campioni diversi non dettero numeri migliori di questi. È un liquido mobile, di odore delicato, simile a quello dell'etere non saturo da cui deriva; fuma all'aria e si va colorando in giallognolo per azione della luce.

Su di esso si sono ripetute alcune delle reazione descritte per gli eteri clorurati, e cioè:

a) *Azione del nitrato d'argento* — Trattato a freddo con soluzione di nitrato d'argento produce un abbondante precipitato di bromuro, assieme ad un poco di cloruro; ma la quantità del primo è assai maggiore del calcolato per l'eliminazione di un atomo di bromo. A caldo non si hanno risultati differenti. Si vede che oltre all'atomo di bromo in posizione 1 si è eliminata parte del cloro e del bromo in 2, resi più mobili dai loro accumulo nel medesimo atomo di carbonio.

b) *Azione della piridina* — Si sciolsero in etere assoluto gr. 1,9 (1 mol.) dell'etere alogenato e gr. 0,45 (1 mol.) di piridina e si conservò al riparo della luce: lentamente si andarono depositando un olio rossastro ed una sostanza bianca ben cristallizzata, i quali, separati dall'etere, furono sciolti in acqua. La soluzione con tetracloruro di platino fornì un precipitato giallo, che fu cristallizzato dall'acido cloridrico bollente. Si raccolsero due frazioni, ambedue con p. f. 216-217°.

La soluzione eterea primitiva col tempo depositò altra sostanza, questa volta tutta cristallina e dalla quale si ricavò un derivato platinico anch'esso a p. f. 216-217°. Le tre frazioni furono analizzate:

I. Sostanza gr. 0,2508 : Pt. gr. 0,0484.
II. Sostanza gr. 0,1543 : Pt. gr. 0,0303.
III. Sostanza gr. 0,1438 : Pt. gr 0,0278.

	Trovato %		
	I	II	III
Pt.	19,29	19,63	19,33

Per il composto atteso $(C_6H_{11}Br_2ClO \cdot C_5H_5N)_2PtCl_4$ si calcola Pt = 17,93. Invece per un miscuglio equimolecolare di questo e

del composto $(C_6H_{10}BrClO . C_5H_5N)_2PtCl_4$, risultante dal precedente per eliminazione di HBr, si calcola Pt °/₀ 19.42.

h) *Reazioni diagnostiche di Litterscheid*

Di queste due reazioni la prima, quella con la soluzione acquosa di nitrato d'argento, acidificata con acido nitrico, fu pubblicata nel nostro primo lavoro (¹) su quest'etere biclorurato, ancora prima che Litterscheid ne avesse riconosciuto il valore diagnostico sulla posizione dell'atomo di cloro; e qui non abbiamo più nulla da aggiungere a quanto fu detto.

Il prodotto d'addizione con una molecola di piridina fu descritto nel fare la revisione delle ricerche di Brochet (²): quello ottenuto allo stesso modo con l'etere biclorurato preparato col nostro metodo presentava i medesimi caratteri, e perciò non ritorneremo a descriverlo.

1) *Sintesi dell'etere 1. 2 dicloropropilico.*

Mescolammo a poco a poco 1 mol. d'aldeide α-cloropropionica con 1 mol. d'alcool propilico assoluto in una boccetta a pareti robuste e turacciolo smerigliato e, raffreddando esternamente con miscuglio frigorifero, facemmo passare la corrente d'acido cloridrico secco sino a saturazione. Legato bene il turacciolo alla boccetta, dopo poco tempo si constatò la formazione di due strati, che due giorni appresso vennero separati per mezzo di un imbuto a robinetto: l'inferiore acquoso era circa un quinto del volume dell'altro. Lo strato superiore fu messo su cloruro di calcio e, liberato dall'acido cloridrico che teneva disciolto per mezzo d'una corrente d'aria secca, fu distillato a pressione ordinaria; si svolsero fumi e si raccolse una piccola frazione fra 100-165°, la frazione maggiore tra 165-170°, e rimase un residuo abbondante.

Il prodotto raccolto tra 165-170° all'analisi diede i seguenti risultati:

I. Sostanza gr. 0,2220: AgCl gr. 0,3502;

II. Sostanza 0.2122: AgCl gr. 0,3356.

Cl trovato °/₀: I 39,00; II 39,10; calcolato per $C_6H_{12}OCl_2$: 41,45.

Questo liquido sia per i caratteri fisici che per il comporta-

(¹) L. c., 426.

(²) L. c., 54.

mento chimico rispetto all'ac. solforico, all'acqua, all'alcool propilico ed al calore si comportò in modo del tutto identico all'etere biclorurato da noi ottenuto per clorurazione diretta dall'etere propilico. La percentuale di cloro un po' bassa è un fatto comune a tutti gli eteri clorurati che si sono preparati con tale processo di sintesi e, come è noto, è da attribuirsi ad un po' d'acetale alogenato che si forma assieme nella reazione, e non si riesce mai a separare completamente per distillazione frazionata.

Abbiamo dato avanti l'equazione di formazione di quest'etere col processo sintetico descritto, equazione che non lascia alcun dubbio sulla posizione dei due atomi di cloro nella molecola.

II.

Etere 1. 2. 2' tricloro-n-propilico.

$$\begin{matrix} CH_3 . CHCl . CHCl \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \rangle O \\ CH_3 . CHCl . CH_2 \end{matrix}$$

Nella prima nota (¹) abbiamo dimostrato che nella preparazione dell'etere biclorurato si ottiene anche discreta quantità d'un etere, il quale contiene ancora un atomo di cloro in più.

Volendo preparare ora direttamente questo termine, osservammo che alla temperatura di 25°, alla quale si è compita la clorurazione precedente, quando si sono sostituiti due atomi di cloro l'attacco ulteriore diventa molto lento. Per attivarlo è bastato riscaldare allora a bagno bollente d'acqua salata, analogamente a quanto avevano trovato Oddo e Mameli nella preparazione dell'etere 1. 2 2 tricloroetilico (²).

In queste condizioni un aumento di gr. 177 di peso in cloro richiese 18 ore.

L'etere triclorurato si può preparare in questi due modi:

1° Partendo dall'etere n-propilico: si clorura prima a 25° sino a che l'assorbimento di cloro sia abbastanza notevole, e poi a bagno bollente d'acqua salata, sino ad avere l'aumento di peso di 3 gr.-at. di cloro per 1 gr.-mol. d'etere, meno tre unità.

(¹) L. c., 426.
(²) L. c., 376.

2° Partendo dall'etere 1. 2. n-propilico puro, preparato col metodo descritto avanti: a bagno d'acqua salata bollente si clorura ulteriormente sino ad avere l'aumento di 1 gr.-at. di cloro per 1 gr.-mol. d'etere biclorurato, meno un'unità.

In un caso o nell'altro dal prodotto della reazione si scaccia sempre con una corrente d'aria secca l'HCl che contiene disciolto, e quindi si sottopone alla distillazione frazionata a pressione ridotta

In un primo frazionamento a 5-10 mm. di mercurio di pressione si è ottenuta una quantità discreta di liquido bollente tra 40-100°, un'altra quasi il doppio tra 100-135°, ed una terza quasi eguale alla prima tra 135-170°; e rimase un residuo che non fu studiato.

Ritornando a distillare ripetutamente le due ultime frazioni si sono potuti separare due liquidi incolori, a p. e. costante, uno a 115-120° e l'altro a 157-160°; il primo è l'etere triclorurato, ed il secondo l'etere tetraclorurato, del quale si parlerà nel capitolo seguente.

I. gr. 0.1190 d'etere triclorurato ottenuto nel 1° modo fornirono gr. 0,4151 di AgCl.

II. gr. 0.2186 d'etere triclorurato preparato nel 2° modo fornirono gr. 0,4544 di AgCl.

Trovato °/₀ Cl I 51,57 : II 51,40; calcolato per $C_6H_{11}Cl_3O$ 51.76.

Alla descrizione delle proprietà che abbiamo fatto di quest'etere triclorurato nella prima Nota sudetta non abbiamo nulla qui da aggiungere o modificare, eccetto il p. e., per il quale abbiamo dato allora un valore alquanto più elevato, che va corretto nel senso trovato ora.

a) *Decomposizione con acido solforico dell'etere 1. 2. 2' tricloro-n-propilico.*

Operammo col solito metodo che verrà descritto in altra Nota, come s'è detto. I risultati furono simili a quelli ricavati nella decomposizione dell'etere diclorurato; cioè sviluppo di torrenti di HCl e distillazione di notevole quantità di liquido subito appena avveniva il contatto a caldo dei due corpi che reagivano. Questo ridistillato fornì quasi due terzi del suo volume d'aldeide α-cloropropionica p. e. 85-86°.

Un terzo circa del prodotto passa gradatamente tra 98-170° e, ridistillandolo, eccetto un altro poco d'aldeide α cloropropionica, nessun'altra frazione a p. e. costante si riesce a separare.

Si può rappresentare quindi tale decomposizione come segue:

$$CH_3.CHCl.CHCl-O-C_3H_6Cl = CH_3.CHCl\,COH + HCl + C_3H_5Cl$$

Anche in questo caso, C_3H_5Cl essendo un composto non saturo viene trattenuto dall'acido solforico.

Il risultato di questa decomposizione concorda con quelli che si hanno nello studio dell'azione della soluzione acquosa d'urea e d'uretane sull'etere medesimo. che verrà esposto nella Memoria seguente. Diremo qui soltanto che esso ci ha fornito i medesimi prodotti che si ottengono nell'azione dell'aldeide α-cloropropionica, come dell'etere biclorurato.

b) *Azione della soluzione acquosa di nitrato d'argento sull'etere 1. 2. 2' tricloro-n-propilico.*

Riscaldando quest'etere in presenza di molta acqua contenente nitrato d'argento, acidificando o no con acido nitrico, si forma subito precipitato di cloruro d'argento:

I Sostanza gr. 0,4600: AgCl gr. 0,3017.

II Sostanza gr. 0,2239: AgCl gr. 0.1449.

Cl trovato % I 16,21; II 16,00; calcolato p. 1 at.: 17,25.

Si elimina dunque un solo dei tre atomi di cloro contenuti nella molecola, e ciò, come si è detto, dimostra che il terzo atomo di cloro, entrando nel secondo propile, non ha occupato il posto 1.

Conformemente a questo risultato si svolge la:

c) *Azione della piridina sull'etere 1.2.2' -n-propilico.*

Gr. 5 di quest'etere furono disciolti in cloroformio e ad essi furono aggiunti gr. 1,97 di piridina (quantità equimolecolare): avvenne leggero sviluppo di calore e dopo qualche giorno la soluzione si colorò in rossastro e divenne più densa. Aggiungendo allora etere etilico anidro, precipitò un olio, che raccolto e lavato con etere venne disciolto in molta acqua e trattato con cloruro di platino: se la soluzione del prodotto che si adopera è concentrata si ottiene un precipitato gommoso; se diluita, come si è detto, si forma una polvere microcristallina giallo chiara, che cristalliz-

zammo dall'acqua bollente, addizionata d'acido cloridrico: si ottennero così minuti cristalli di colorito giallo arancio, p. f. 187° con decomposizione a qualche grado al di sopra. Essiccato a 100° non perdette di peso.

Sostanza gr. 0,1712: Pt gr. 0,0369.

Pt trovato °/₀ 21,55; calcolato per $(C_6H_{11}Cl_3O \cdot C_5H_5N)_2 \cdot PtCl_4$: 21,50

Com'era da aspettarsi dopo lo studio col nitrato d'argento, si è formato il composto monopiridico, ciò che conferma quanto si è detto sopra sulla posizione del terzo atomo di cloro.

d) *Sintesi dell'etere propilico triclorurato 1.2.2'*

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \rangle O \\ CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \end{array}$$

A gr. 7,31 d'aldeide monocloro-2-propionica furono aggiunti, in proporzione equimolecolare, gr. 4,58 di alcool allilico. Si ebbe un notevole sviluppo di calore. Si raffreddò allora, con ghiaccio e sale e si saturò con acido cloridrico secco: indi si lasciò il recipiente ben chiuso alla temperatura della stanza (30°). Dopo alcune ore il liquido s'era diviso in due strati, di cui il superiore, assai più esiguo dell'altro, era in gran parte acqua carica d'acido cloridrico. Lo strato inferiore, incoloro, fu liberato dall'acido cloridrico disciolto vi e distillato alla pressione di 10 mm. La prima porzione passò intorno a 100°; poi la temperatura salì rapidamente e si ebbe la parte maggiore tra 115-120°. Questa aveva la composizione centesimale ed i caratteri dell'etere triclorurato, formatosi secondo le reazioni indicate innanzi.

III.

Etere n-propilico tetraclorurato.

Abbiamo detto che si ottiene nella preparazione dell'etere tricloropropilico descritto, e rappresenta la frazione che bolle 155-160°.

Venne purificato per ripetute distillazioni frazionate a pressione ridotta.

Sostanza gr. 0,2638: AgCl gr. 0,6295.

Cl trovato °/₀ 59,01: calcolato per $C_6H_{10}Cl_4O$: 59,10

Liquido incoloro, un po' oleoso, che bolle a 157-162° alla pressione di 5-10 mm. di mercurio, d'odore irritante, fuma all'aria.

Trattato con soluzione acquosa di fucsina decolorata con anidride solforosa dopo poco tempo la colo·a. Si conserva abbastanza a lungo in boccette a smeriglio. e solo dopo molti giorni incomincia a colorarsi leggermente.

a) *Decomposizione con acido solforico.*

Fu eseguita col solito metodo, ed i risultati furono identici a quelli dei due eteri precedenti cioè sviluppo di torrenti di HCl durante la decomposizione e distillazione d'un liquido quasi incoloro appena le prime gocce d'etere arrivarono a contatto dell'acido so forico riscaldato a 135-140°. Questo liquido, ridistillato frazionatamente, fornì quasi due terzi del suo volume d'aldeide α-monoolopropionica, p. e. 85-86°. L'altro terzo passò tra 87-170°, e ridistillato non fornì alcun altro prodotto definito.

b) *Azione del nitrato d'argento* — Fu eseguita come nei casi precedenti.

I. sostanza gr. 0.2702 ; AgCl gr. 0,1613.

II. sostanza gr. 0,2760 ; AgCl gr. 0,1693.

Cl trovato °/₀ I 14,02. II 14,15; calcolato per un at. 14,75.

c) *Azione della piridina* — Conformemente al risultato che si è avuto col nitrato d'argento, nelle condizioni note l'etere tetraclorurato addizionò una sola mol. della base. Il sale platinico del prodotto si presenta in cristalli giallo-arancio, fus. 187°.

All'analisi : Sostanza gr. 0,1294 : Pt gr. 0,0260.

Pt °/₀ trovato 20,09 ; calcolato per $(C_6H_{10}Cl_4O . C_5H_5N)_2 PtCl_4$: 19,98.

Cagliari-Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università, 1905-11.

Condensazioni aldeidiche per mezzo degli eteri alogenati.

di GIUSEPPE ODDO e GUIDO CUSMANO.

(Giunta il 9 settembre 1911).

Nota VII sugli eteri clorurati (1).

Dallo studio eseguito da G. Oddo ed E. Mameli sull'etere etilico triclorurato 1.2.2. e da queste nostre ricerche sui derivati dell'etere n-propilico, come pure dalle notizie che si riscontrano sparse nella letteratura, che nel corso di questi lavori abbiamo avuto occasione di citare, risulta evidente che gli eteri alogenati posseggono due proprietà caratteristiche, che non si riscontrano in quelli idrogenati soltanto, da cui provengono; e perciò, a differenza di essi, riescono prodotti abbastanza utili nelle ricerche di sintesi e di trasformazione organica.

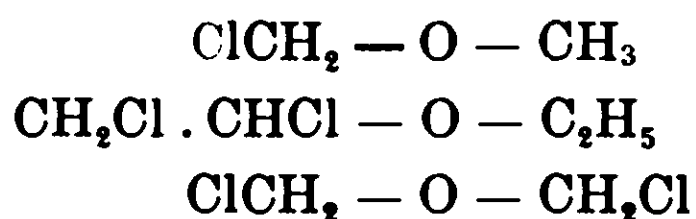
La prima è la grande facilità a reagire che presenta il cloro legato all'atomo di carbonio 1, a quello cioè che è unito pure all'ossigeno etereo: basta far bollire l'etere da solo perchè si elimini come idracido. dando origine agli eteri non saturi corrispondenti, ottenuti da G. Oddo ed E. Mameli e da noi; ed in presenza di alcooli, mercaptani, acqua, NH_3 etc. viene facilmente sostituito dai radicali — OR, — SR, (indicando con R un alchile qualunque) — OH, — NH_2 etc. Al contrario gli atomi di cloro legati al carbonio 2 solo eccezionalmente si lasciano asportare, od in condizioni delle quali ne sarà esposta qualcuna in questa Memoria.

L'altra proprietà è la grande tendenza che hanno gli eteri alogenati a decomporsi in condizioni diverse, con formazione di un'aldeide e di un idrocarburo alogenato, ovvero dei suoi prodotti di decomposizione, cioè idrocarburo non saturo e HCl.

Nei sei anni trascorsi tra l'esecuzione di questi nostri lavori e la pubblicazione tardiva che ora ne diamo, la prima proprietà è stata messa largamente e bene a profitto. I. Hamonet (2), I. Houben e K. Fuhrer (3), D. Gauthier (4), I. Zeltner e C. Tarassow (5), da una

(1) Vedi annotazioni [1] e [2] della Memoria precedente.
(2) Compt. Rend. *144*, 1217
(3) Berichte *41*, 4990, (1908).
(4) Ann. Chim. Phys, *16*, 334, (1909).
(5) Chem. Zentralb., 2 1588, (1910).

parte, facendo agire i composti organo-magnesiaci di Grignard sui seguenti eteri alogenati:

$$ClCH_2 - O - CH_3$$
$$CH_2Cl . CHCl - O - C_2H_5$$
$$ClCH_2 - O - CH_2Cl$$

di cui, com'è noto il secondo termine si trova in commercio e gli altri due sono di facile preparazione, sono riusciti a sostituire l'atomo, o rispettivamente tutti e due gli atomi di cloro in posizione 1, con alchili diversi, con la medesima facilità con la quale questa sostituzione avviene coi cloruri acidi [1] (ai quali gli eteri 1. alogenati sono stati felicemente paragonati, compendiandone così il comportamento) ed hanno ottenuto subito e con buon rendimento la sintesi di eteri misti (alogenati o no) o semplici, dei tre tipi corrispondenti, nei quali Cl in posizione 1 è stato sostituito da un alchile R.

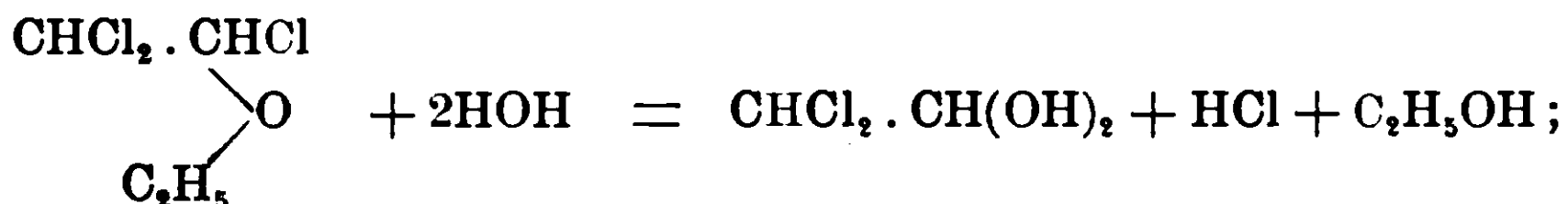
D'altra parte lo stesso D. Gauthier [2], sotto la guida sapiente del prof. Haller, ha potuto sostituire pure facilmente in questi eteri alogenati il Cl in posizione 1 con —CN per azione del cianuro rameoso, e preparare dai nitrili così ottenuti le corrispondenti amidi, gli acidi, gli ester, passare ai chetoni per azione dei composti organo-magnesiaci, ed agli iminochetoni per quella del sodio. Altre ricerche analoghe saranno presto istituite in questo laboratorio con tutti gli eteri alogenati da noi descritti.

Nulla invece si è fatto per utilizzare convenientemente l'altra proprietà degli eteri alogenati, cioè la decomposizione aldeidica; se si eccettua un lavoro comparso a principio di quest'anno [3] di E. Benary, il quale trattando l'etere etilico biclorurato del commercio con l'ester dell'ac. β-aminocrotonico è riuscito ad ottenere l'ester etilico dell'acido 4'. clorocollidindicarbonico, formatosi per l'aldeide acetica monoclorurata a cui ha dato origine l'etere in primo tempo e col noto processo generale di sintesi delle basi piridiche. Malgrado dunque il lasso di tempo decorso, conserva ancora quasi intatto il suo carattere di novità e la sua importanza l'osservazione da noi fatta che gli eteri alogenati in presenza di

(1) B. Oddo, Gazz. chim. it., *40*, II, 353-67.
(2) L. c. 289-358.
(3) Berichte 44,489-493, (1911).

acqua hanno lo proprietà di dare origine a prodotti di condensazione identici a quelli che possono ottenersi dalle aldeidi alogenate ohe da essi si formano nella decomposizione con acido solforico, a causa della loro grande tendenza a fornire tali aldeidi anche per semplice azione dell'acqua stessa.

Così G. Oddo ed E. Mameli hanno mostrato che trattando con acqua l'etere etilico triclorurato 1.2.2. si forma facilmente l'idrato di bicloro-aldeide:

$$\begin{matrix} CHCl_2 . CHCl \\ \quad\quad \rangle O \\ C_2H_5 \end{matrix} + 2HOH = CHCl_2 . CH(OH)_2 + HCl + C_2H_5OH;$$

e similmente noi trattando con acqua agli eteri 1.2.; 1.2.2'; e tetra cloro n-propilici, descritti nella Nota precedente, abbiamo ottenuto l'aldeide α-cloropropionica idrata.

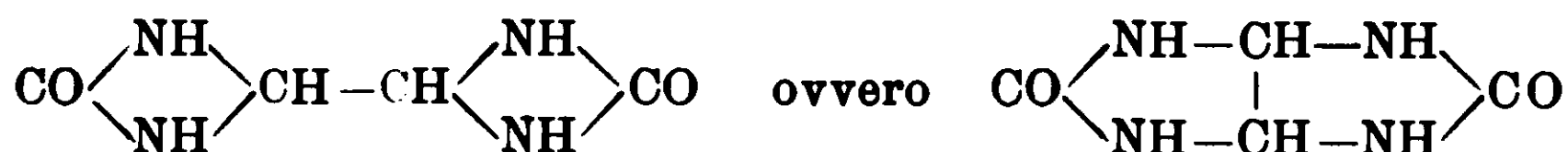
In un caso o nell'altro si è mostrato che quei prodotti, al momento in cui si formano, danno origine anche a prodotti secondarii.

Tali reazioni secondarie vengono evitate in gran parte, o quasi del tutto, se nella mescolanza di ciascun etere clorurato con acqua, che lentamente va reagendo a temperatura ordinaria, si versa la sostanza con la quale deve reagire l'aldeide che si va formando nella decomposizione. Da ciò la convenienza d'impiegare questi eteri clorurati in tutte le ricerche nelle quali si vorrebbe condensare l'aldeide pura che forniscono, di molto più difficile preparazione e perciò molto più costose.

Esporremo in questo lavoro il comportamento dell'etere etilico triclorurato 1.2.2 in confronto con quello dell'aldeide bicloroacetica che ne deriva; degli eteri bi-tri- e tetracloro-n-propilici sudetti in confronto con quello dell'aldeide α-cloropropionica da essi fornita nella decomposizione; e finalmente il comportamento analogo dell'etere monocloró-2-bibromo 1-2-n propilico, di cui ancora non abbiamo isolato l'aldeida pura.

I. — Aldeide bicloroacetica ed etere etilico triclorurato. — La letteratura sulle condensazioni cui può dare origine l'aldeide biclorurata registrava fino al 1905 pochissime notizie; forse perchè prima del metodo trovato da uno di noi (Oddo), che sarà descritto nella Memoria successiva, si preparava con scarso rendi-

mento. Il Prof Paternò che l'ottenne per il primo (1) pura nel 1869, ne descrisse soltanto il polimero; e se si tolgono l'idrato e l'alcoolato che ne hanno preparato G. Oddo ed E. Mameli (2), non si conoscevano che due prodotti di condensazione con l'urea. Erano stati preparati da U. Schiff (3), ed in seguito anche da Bottinger e Pinner (4), e sono la dicloroetilidenurea $CHCl_2 . CH = N_2H_2CO$ che, riscaldata, si decompone senza fondere ed è insolubile in acqua ed in etere; e la così detta acetilenurea $C_2H_2(NH-CONH_2)_2$, cristallizzabile dall'acqua, alla quale venne attribuita una delle due formole seguenti:

$$CO\begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}CH-CH\begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}CO \quad \text{ovvero} \quad CO\begin{matrix} \diagup NH-CH-NH \diagdown \\ \quad\quad | \quad\quad \\ \diagdown NH-CH-NH \diagup \end{matrix}CO$$

Si conoscevano poi due prodotti di condensazione con la formaldeide $C_5H_8O_2Cl_4$ e $C_6H_8O_4Cl_4$, ottenuti ugualmente da Pinner per via indiretta; e finalmente la formazione della gliossima per azione dell'idrossilammina.

Nel 1907 A. Wohl ed H. Roth (5) riuscirono a preparare l'aldeide bicloroacetica dal bicloroacetale con un rendimento del 70 %, e facendovi agire del bromuro di magnesiometile ne ottennero l'alcool dicloroisopropilico.

Nel 1909 Fr. Schlotterberk (6) per azione dell'ester diazoacetico ne preparò l'ester dell'acido bicloroacetoacetico; e io stesso anno A. Kling (7) il semicarbazone $CHCl_2 . CH = N . NH . CONH_2$ p. f. 155-156°.

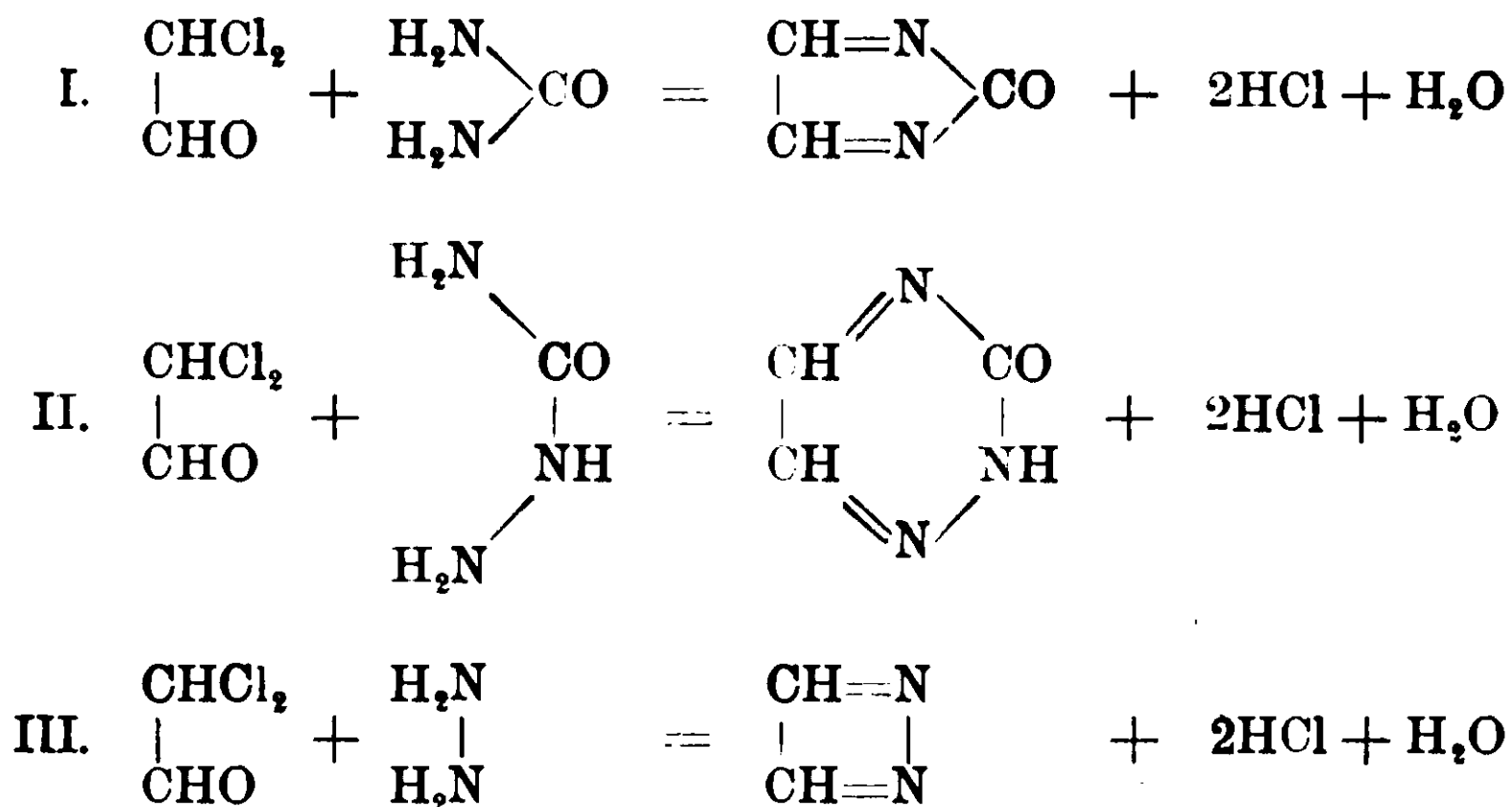
Da queste notizie risulta evidente come l'aldeide bicloroacetica, a causa dei suoi due atomi di cloro uniti al medesimo atomo di carbonio, con alcuni reattivi si comporta identicamente al gliossal, ch'essa del resto può fornire; mentre più spesso conserva i due atomi di cloro inalterati nei processi di trasformazione.

(1) Giornale di Scienze nat. ed ec. di Palermo, IV. 106 e Bull. Soc. chim. II, 316.
(2) L. c.
(3) Annalen *151*, 208, (1869).
(4) Berichte XXII, 1899 (1887) e XX, 2341 Nota 1, (1887).
(5) Berichte *40*, 212, (1907).
(6) Berichte *42*, 2565, (1909).
(7) Chem. Zent. II, 1229, 1909.

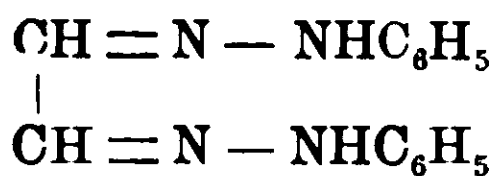
Noi vi abbiamo studiato finora di nuovo l'azione dell'urea e della semicarbazide ed inoltre dall' idrazina e della fenilidrazina. Con i primi tre corpi, a parte l'obbiettivo speciale del nostro studio di confronto, abbiamo voluto cercare se ci riusciva d'ottenere composti a nucleo, secondo le equazioni:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N \\ \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!CO = \begin{matrix} CH{=}N \\ | \\ CH{=}N \end{matrix}\!\!>\!CO + 2HCl + H_2O$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N \\ \diagdown \\ CO \\ | \\ NH \\ \diagup \\ H_2N \end{matrix} = \begin{matrix} & N & \\ CH & & CO \\ | & & | \\ CH & & NH \\ & N & \end{matrix} + 2HCl + H_2O$$

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N \\ | \\ H_2N \end{matrix} = \begin{matrix} CH{=}N \\ | \quad | \\ CH{=}N \end{matrix} + 2HCl + H_2O$$

Invece siamo arrivati finora a risultati diversi. Con l'urea in soluzione acquosa diluita si è ottenuto il prodotto d'addizione semplice dei due corpi messi a reagire, che non era ancora conosciuto.

Con la semicarbazide e l' idrazina due corpi amorfi, esenti di cloro, quasi insolubili nei diversi solventi. Finalmente con la fenilidrazina il gliossalosazone.

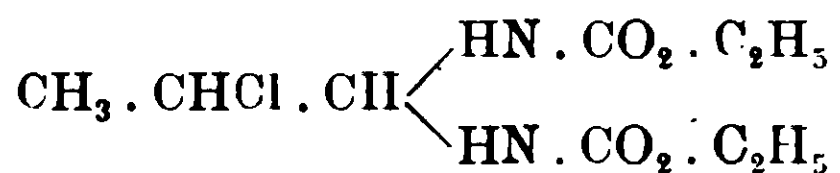
$$\begin{matrix} CH = N - NHC_6H_5 \\ | \\ CH = N - NHC_6H_5 \end{matrix}$$

già preparato da Fischer per azione della fenilidrazina sul gliossal.

Interessante però è che i medesimi corpi abbiamo ricavato, e con rendimento quasi uguale, impiegando nelle medesime condizioni, invece dell'aldeide dicloroacetica, il suo polimero solido, oppure l'etere etilico triclorurato 1.2.2. in presenza d'acqua.

II. *Aldeide α-cloropropionica ed eteri 1.2.; 1.2.2'; e tetracloro-n-propilici.* — Abbiamo studiato finora su questi corpi parallelamente l'azione dell'urea e dell'uretane etilico, ed inoltre quella dell'idrazina, della semicarbazide e della fenilidrazina; ed anche in tutti questi casi sia impiegando l'aldeide, che gli eteri, abbiamo ottenuto i medesimi prodotti nuovi e con rendimento quasi uguale,

Con l'urea si forma una massa bianca, non cristallizzabile, da nessun solvente, che perciò abbiamo trascurato.

Con l'uretane etilico si ottiene una bella sostanza bianca, facilmente cristallizzabile, la cui composizione corrisponde alla formola:

$$CH_3 . CHCl . CH\begin{cases} HN . CO_2 . C_2H_5 \\ HN . CO_2 . C_2H_5 \end{cases}$$

è quindi il cloro 2-n-propilidendiuretane.

Con la fenilidrazina, l'idrazina e la semicarbazide si sono ricavati in tutti i casi prodotti che non si è riuscito a purificare.

III. Finalmente per azione dell'uretane sull'etere monocloro-2-bibromo 1-2propilico, sempre in presenza d'acqua, analogamente che con gli altri eteri propilici alogenati abbiano ottenuto

$$CH_3CClBr . CH(HNCO_2 . C_2H_5)_2$$

cioè il clorobromo 2.2 n-propilidendiuretane, corrispondente all'aldeide 2.2. clorobromopropionica $CH_3.CClBr.COH$, ch'esso può fornire per azione dell'acqua, che non abbiamo ancora isolato.

PARTE SPERIMENTALE

I.

a) Azione dell'urea sull'aldeide bicloroacetica o il suo polimero.

a) Sulla soluzione acquosa di gr. 5,65 di bicloroacetaldeide pura e di gr. 2.9 d'urea (un ventesimo di gr. mol. di ciascuna) si aggiunse acqua sino a cmc. 150: agitando di tempo in tempo dopo tre giorni si era raccolto un bel precipitato bianco cristallino, che lavato con acqua su filtro e cristallizzato da alcool venne analizzato:

I. Sostanza gr. 0,2542: AgCl gr. 0,4201

II. Sostanza gr. 0,2566: N cc. 36 a 11° e 748 mm. di Hg.

	Trovato % I	Trovato % II	Calcolato per $C_2H_2Cl_2O.CO(NH_2)_2$
Cl	40,89	—	40,97
N	—	16,49	16,22

Determinazione del peso molecolare in soluzione acetica col metodo crioscopico:

Conc.	Abb. term.	Peso mol.
2,07	0,480	167,86

Per $C_2H_2Cl_2O . CO(NH_2)_2$ si calcola M = 172,90.

È quindi il prodotto d'addizione evidentemente della formola: $CHCl_2$-HC(OH)NH-CO NH_2, cioè la bicloro etilidenossiurea, come mostra il suo comportamento. Croste cristalline bianche, costituite da prismi, che fondono a 142° con decomposizione; solubilissime in acqua calda, un po' meno nell'alcool e nell'acido acetico, meno ancora nell'etere, affatto in benzina.

È facilmente idrolizzabile, difatti basta agitarlo a temperatura ordinaria con soluzione diluita d'acido solforico affinchè si sviluppi molto sensibile l'odore dell'aldeide, odore che diventa subito molto acuto riscaldando.

Se si fa fondere circa un gr. di prodotto in un tubo da saggio a bagno d'acido solforico, a circa 130° comincia la decomposizione con sviluppo di vapori, tra i quali quello d'aleide, riconoscibile all'odore; e a 145° la decomposizione è completa. Col raffreddamento si ottiene una massa gialla friabile, che riscaldata di nuovo sino a 260° non fonde, ma imbrunisce leggermente, insolubile in etere, benzina, cloroformio. pochissimo in alcool e nell'acqua calda, dalla quale in presenza di carbone animale si ottiene cristallizzata, bianca. Trattata con soluzione diluita d'acido solforico a freddo resta inalterata, ed a caldo per ebollizione prolungata va svolgendo lentamente odore aldeidico, mentre va diminuendo di quantità. Presenta quindi tutti i caratteri della dicloroetilidenurea di H. Schiff [1], formatasi per eliminazione di acqua dal nostro prodotto.

Si ottiene pure la nostra bicloroetilidenossiurea se si fa agire la soluzione acquosa d'urea sul polimero dell'aldeide bicloroacetica polverizzato. Basta a ciò tenerli a contatto per alcuni giorni agitando di tempo in tempo.

b) Azione dell'urea sull'etere triclorurato 1.2.2.

Si versarono assieme in una bevuta gr. 7,1 d'etere etilico triclorurato 1.2.2 e la soluzione acquosa diluita di gr. 3 d'urea (cioè nn ventesimo di gr. mol. di ciascun prodotto) e si aggiunse un

[1] L. c.

eccesso di soluzione d'acetato sodico. Agitando spesso per aumentare il contatto dell'etere oleoso oon la soluzione, dopo qualche giorno si cominciò a formare un precipitato bianco cristallino. Quando l'olio fu sparito del tutto, questo precipitato raccolto e cristallizzato una volta dall'alcool fuse a 142° e presentava tutti i caratteri del composto d'addizione ottenuto con l'aldeide bicloroacetica e l'urea, che abbiamo descritto.

II.

Azione dell'idrazina sull'aldeide dicloroacetica, o il suo polimero, ovvero sull'etere etilico triclorurato 1.2.2.

a) In una soluzione di gr. 5,64 d'aldeide bicloroacetica pura in circa 150 cc. d'acqua si versarono a poco a poco ed agitando quelle molto diluite di gr. 5,25 di cloridrato d'idrazina (un ventesimo di gr. mol.) e di un eccesso d'acetato sodico: si osservò subito leggera colorazione gialla, senza sviluppo di calore; ma agitando sempre dopo alcuni minuti il liquido s'intorbidò e si andarono separando dei fiocchi gialli, che poi in gran parte si raggrumavano in una sostanza rossastra, attaccaticcia. Dopo circa un'ora la reazione era finita. Raccolto il prodotto su filtro si lasciò disseccare all'aria. Riuscito vano ogni tentativo di cristallizzazione, venne polverizzato finamente e lavato con acqua sino a completa eliminazione del cloruro o dell'acetato che conteneva. e poi con solventi organici per asportarvi la resina. Rimase allora una polvere amorfa giallo-rossastra, che non conteneva cloro, bensì azoto, e non fuse sino a 300°. Era solubile negli acidi e negli alcali concentrati, con colorazione diversa della soluzione, e reagiva energicamente con fiamma se si trattava con acido nitrico concentrato. Non essendo riusciti a purificarlo ulteriormente non se ne eseguì l'analisi.

L'azione dell'idrazina sulle poche aldeidi clorurate conosciute non si era mai tentata finora. Curtius (¹) che l'aveva studiata estesamente sulle aldeidi e sui chetoni liberi, ha ottenuto spesso prodotti di natura complessa, che si lasciano trattare con difficoltà.

b) Un prodotto visibilmente identico si ottiene facendo rea-

(¹) Journ. pr. Ch. (2) 44, 535, 544.

gire il cloridrato d'idrazina sia sul polimero dell'aldeide dioloroacetica sia sull'etere etilico triclorurato 1.2.2, nelle condizioni esposte nello studio con l'urea.

III.

Azione della semicarbazide sull'aldeide dicloroacetica o il suo polimero, e sull'etere etilico triclorurato 1.2.2.

Questa ricerca fu eseguita quattro anni prima della comparsa del predetto lavoro di A. Kling; tuttavia non ha perduto nulla del suo valore.

a) Operammo come nel caso precedente, impiegando per la medesima quantità d'aldeide dicloroacetica pura gr. 5,33 di clorid·ato di semicarbazide (un ventesimo di gr. mol.) contenente un eccesso di acetato sodico. e molta acqua; agitando dopo pochi istanti la soluzione s'era colorata in giallo chiaro, e dopo circa mezz'ora cominciò a formarsi lentamente un precipitato polverulento giallognolo, che, trascorsa un po' più di un'ora, si raccolse, si lavò su filtro e si disseccó all'aria. Anch'esso era del tutto insolubile nei solventi organici, pochissimo nell'acqua bollente, col raffreddamento si separava come polvere amorfa, giallastra, che venne analizzata. Poichè è solubile negli alcali e riprecipita dalle soluzioni neutre, se ne preparò un altro campione per l'analisi sciogliendo in potassa diluita, filtrando e neutralizzando con acido solforico diluito; il prodotto raccolto su filtro venne lavato a lungo con acqua. I risultati delle due analisi furono abbastanza concordanti.

I. Sostanza gr. 0,1867 : N cc. 71,50 a 10° e 760 mm. di Hg.

II. Sostanza gr. 0,1880 : N cc. 72.75 a 14° e 760 mm. di Hg.

	Trovato %		Calcolato per $C_4H_5N_5O_2$
	I	II	
N.	45,86	46.02	45,16

La formola $C_4H_5N_5O_2$ è quella che più si avvicina per il suo contenuto d'azoto ai valori trovati. Secondo questa il prodotto risulterebbe dal dicarbazone del gliossal, che ha perduto una molecola d'ammoniaca per chiudere uno o l'altro dei due nuclei:

$$\begin{array}{l} CH = N.NH.CO \\ | \qquad\qquad\qquad\quad \rangle NH \\ CH = N.NH.CO \end{array} \quad \text{ovvero} \quad \begin{array}{l} CH = N.N - CO.NH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad \rangle NH \\ CH = N.NH.CO \end{array}$$

b) Il medesimo prodotto si ottiene facendo agire la soluzione acquosa del cloridrato di semicarbazide. in presenza d'acetato sodico, sia sopra il polimero dell'aldeide bicloroacetica, sia sull'etere triclorurato.

IV.

Azione della fenilidrazina sull'aldeide dicloroacetica e sull'etere etilico triclorurato.

Si versò a poco a poco sulla soluzione eterea di 1 mol. d'aldeide dicloroacetica quella di 4 mol. di fenilidrazina nel medesimo solvente: il miscuglio si colorò intensamente in rosso e si formò subito un abbondante precipitato, con leggero sviluppo di calore. Raccolto, lavato con acqua calda, che asportò molto cloridrato di fenilidrazina, e poi cristallizzato e ripetutamente dall'alcool diluito si ottenne in foglioline giallo-chiare.

Sostanza gr. 0,2007 : N cc. 39,5 a 10° e mm. 750 di Hg.

N trovato °/₀ 23,25; calcolato per $C_{14}H_{14}N_4$: 23,56.

Fondeva 170° ed aveva tutti gli altri caratteri fisici e chimici dell'osazone dei gliossal: $(CH = N - NH\,C_6H_5)$ già preparato da Fischer impiegando il gliossale.

b) Si ottiene pure molto facilmente se la soluzione acquosa alcoolica dell'etere triclorurato si fa bollire con 5 mol. di fenilidrazina: precipita come prodotto cristallino, e si purifica come nel caso precedente.

V.

Azione dell'urea sull'aldeide α-cloropropionica o sugli eteri 1.2.-, o 1.2.2'-, o tetracloro-n-propilici.

a) Essendo l'aldeide α-cloropropionica poco solubile nell'acqua, in questa e nelle ricerche successive invece della soluzione acquosa, come per l'aldeide bicloroacetica, s'è dovuta impiegare la soluzione acquosa alcoolica.

Mescolando questa soluzione dell'aldeide con una quantità equimolecolare d'urea si formò subito una massa bianca, d'aspetto di salda d'amido, la quale, separata dal solvente, che la imbeveva gonfiandola, ed asciugata, si presentò come una polvere amorfa,

p. f. 167°-170° con decomposizione. Non essendo riusciti a cristallizzarla da nessun solvente ne fu eseguita l'analisi dopo averla purificata come si potè mediante ripetuti lavaggi.

Sostanza gr. 0,2461 : AgCl gr. 0.2519.

Cl trovato % 25,31 ; calcolato per $C_3H_5Cl . N . CO . NH_2$: 26,2.

b) Identico corpo si forma se si versa la soluzione acquosa concentrata d'urea su una quantità equimolecolare degli eteri 1.2—, o 1.2.2'—, ovvero tetracloro-n-propilici. ovvero anche sul loro miscuglio, e si agita per facilitare la decomposizione degli eteri per azione dell'acqua: in breve tempo precipita una sostanza bianca, polverulenta, che mostra tutti i caratteri descritti sopra. È da notare che, come nel caso che qui sotto descriveremo, la reazione riesce particolarmente bene e rapida con l'eter e 1.2.dicloro-n-propilico.

VI.

Azione dell'uretane sull'aldeide α-cloropropionica e sugli eteri 1.2—, o 1.2.2'—, ovvero tetracloro-n-propilici.

a) Ad una soluzione alcoolica di 1 mol. d'aldeide α-cloropropionica e 2 mol. d'uretane etilico furono aggiunte poche gocce d'acido cloridrico concentrato. Dopo due giorni diluendo con acqua si separò un olio pesante, colorato in rossastro, il quale conservato in una capsula su acido solforico, non tardò a cristallizzare. Raccolto e spremuto tra carta bibula fu cristallizzato dall'alcool molto diluito.

Sostanza gr. 0,1566: AgCl gr. 0,0916.

Cl trovato % 14,46 ; calcolato per $C_9H_{17}O_4N_2Cl$: 14,03.

Esso è quindi il monocloro-2-propilidenuretane:

$$CH_3 . CHCl . CH(HN . CO_2 . C_2H_5)_2$$

Lunghi aghi bianchi, serici, riuniti a ciuffo, p. f. 122-123°. Solubilissimo in alcool, etere, benzina, cloroformio, un po' meno nell'acqua senza decomporsi. Trattato con soluzione acquosa diluita d'acido solforico anche a freddo sviluppa odore leggero dell'aldeide α cloropropionica ; odore che diventa molto sensibile riscaldando. Trattandolo invece con soluzione diluita di potassa nulla si

nota a freddo, ed a caldo soltanto dopo circa un minuto d'ebollizione si sviluppa odore aldeidico.

b) Il medesimo prodotto si ottiene se si fa agire l'uretane su uno qualunque dei tre eteri 1.2, o 1.2.2'-n propilici, ovvero il tetracloropropilico, o sul loro miscuglio. Basta descrivere quindi ciò che avviene con l'etere diclorurato, per il quale si ebbe la reazione con risultati netti e quantitativi, e ciò varrà anche per gli altri, mutati soltanto i rapporti ponderali delle sostanze messe a reagire.

Grammi 5 (1 mol.) d'etere diclorurato furono agitati per qualche tempo insieme con gr. 5,2 (2 mol.) di uretano sciolto in poca acqua; si ebbe quasi subito un notevole sviluppo di calore e dopo alcune ore si formò una massa di cristalli bianchi, che aveva assorbito tutto il liquido. Essa fu raccolta su filtro, lavando bene con acqua. Nel filtrato furono dosati gr. 1,03 di acido cloridrico, corrispondenti circa all'eliminazione di una mol. (calcolato gr. 1,06). Il filtrato stesso fu saturato con cloruro sodico e distillato: la porzione raccolta tra 94 e 100°, dopo trattamento con soluzione concentrata d'Idrato sodico, separò un piccolo strato, che fu riconosciuto per alcool-n-propilico Il prodotto solido, mediante cristallizzazione dall'alcool ed acqua (1:1), si ebbe in bellissimi aghi bianchi sericei, lunghi qualche centimetro, p. f. 130-131°, e si riscontrò identico al monocloro-2-propilidenuretano, già menzionato. Di esso se ne ottennero gr. 6,3 invece di 6,9, quantità teorica.

VII.

Azione dell'uretano sull'etere monocloro-2-bibromo-1-2-n-propilico.

Gr. 2,4 (1 mol.) dell'etere furono agitati per qualche minuto con una soluzione acquosa di gr. 1,4 (2 mol.) di uretano: si ebbe notevole sviluppo di calore e si formò una soluzione limpida d'odore pungente. Dopo qualche tempo, però, essa s'intorbidò e goccioline oleose s'andarono raccogliendo al fondo del recipiente. Passati alcuni giorni si separò il liquido acquoso, e siccome l'olio non cristallizzava, fu lasciato sull'acido solforico, dove non tardò a rapprendersi. Il composto fu cristallizzato una sola volta, (per la sua scarsa quantità) da un miscuglio di benzolo, dove è solubilissimo,

e d'etere di petrolio, e si ebbe in bei prismetti quadrangolari, trasparenti, incolori, p. f. 113-115°.

Sostanza gr. 0,2808: AgBr gr. 0,1547; AgCl gr. 0,1177.

Calcolato per $C_3H_4ClBr(NHCO_2C_2H_5)_2$: Cl 10,68; Br. 24,11.

Trovato %: Cl 10,38; Br. 23,44.

E' perciò, come abbiamo detto, il clorobromo-2.2-propiliden-diuretano $CH_3.CBrCl.CH(NHCO_2C_2H_5)_2$, derivato dall'aldeide-2.2-clorobromopropionica $CH_3.CClBr.COH$, che non abbiamo ancora isolato.

Median e l'urea il medesimo etere propilico si decompone subito, dando un composto aldeidico, che cristallizza da acqua ed alcool in aghi minuti, p. f. 183-184°. Il saggio fu eseguito su piccolissime quantità e non si ebbe prodotto sufficiente per analizzarlo.

Cagliari-Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università, 1905-1911.

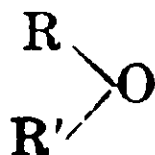
Azioni catalitiche dell'acido solforico

Nota I di GIUSEPPE ODDO

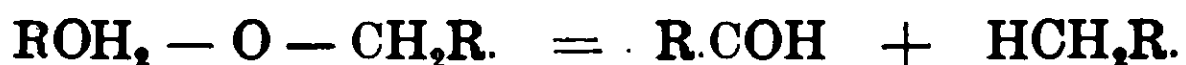
(Giunta il 9 settembre 1911).

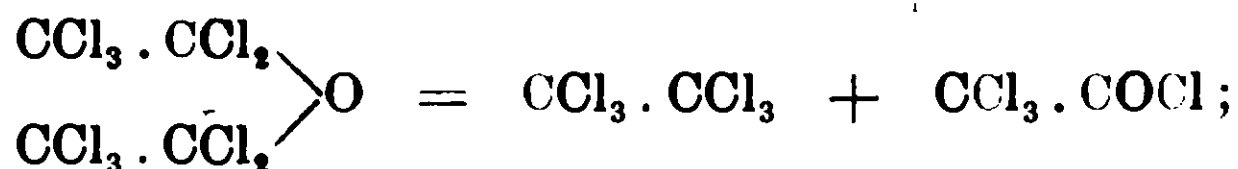
Rottura di molecole per mezzo dell'acido solforico.

Nello studio dei nuovi eteri clorurati etilici e propilici descritti in collaborazione con E Mameli e G Cusmano [1], dovendo fissare la posizione che gli atomi di cloro erano andati ad occupare nella molecola degli eteri rispettivi, si rese necessaria la ricerca di un buon metodo che avesse permesso di rompere il gruppo etereo:

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ \quad \rangle O \\ R' \diagup \end{matrix}$$

senza alterare la disposizione degli atomi nei radicali R e R'. È noto che alcuni di questi corpi possono scindersi in aldeide ed idrocarburo:

(1) Gazz. chim. ital. 33 II, 372, 373, 419, (1903); 35, I, 46, (1905) e 36, I, 480. (1906) Rend. Acc. Lincei XIV, S-V, 587, (1906) e le due Note precedenti a questa.

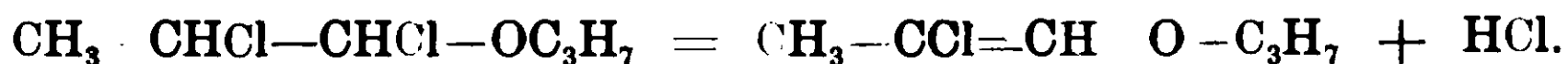
$$ROH_2 - O - CH_2R. = R.COH + HCH_2R.$$

Questa decomposizione avviene molto facilmente negli eteri della serie aromatica, per semplice ebollizione, come mostrò per il primo Cannizzaro con l'etere benzilico [1], e confermai io col cuminico [2]. Nei composti della seria grassa è stata riscontrata soltanto da me, in eguali condizioni [3], nell'etere cetilico; però era stata constatata pure in alcuni eteri completamente alogenati, cioè l'etilico perclorurato $(C_2Cl_5)_2O$, il quale, secondo Malaguti [4], per distillazione si scinde in essaclorometane ed aldeide perclorurata (cloruro dell'acido tricloroacetico):

$$\begin{matrix} CCl_3 . CCl_2 \\ CCl_3 . CCl_2 \end{matrix} \Big> O = CCl_3 . CCl_3 + CCl_3 . COCl ;$$

e pare avvenga pure nell'etere metilico perclorurato $(C\,Cl_3)_2O$, com'ebbi a far notare un'altra volta (l.c.), poichè Regnault [5] ne trovò la densità di vapore metà del calcolato.

Nei citati lavori eseguiti con Mameli e Cusmano abbiamo mostrato che avviene ben diversamente nell'ebollizione prolungata degli eteri non del tutto alogenati: si elimina allora HCl e si formano gli eteri non saturi. Così facendo bollire a lungo l'etere etilico triclorurato 1.2.2' abbiamo ottenuto io e Mameli l'etere 2.2. bicloroviniletilico [6]:

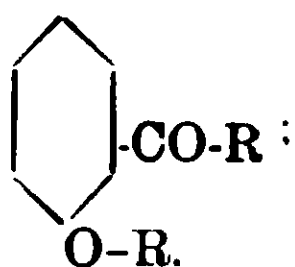
$$CHCl_2 - CHCl - O - C_2H_5 = CCl_2 = CH - O - C_2H_5 + HCl ;$$

e con Cusmano, impiegando l'etere 1.2. bicloro-n-propilico, l'etere 2 cloropropilenpropilico [7]:

$$CH_3 \cdot CHCl-CHCl-OC_3H_7 = CH_3-CCl=CH \cdot O-C_3H_7 + HCl.$$

Volendo quindi decomporre questi eteri parzialmente alogenati bisognava ricorrere ad altri mezzi. La letteratura ne presenta in-

(1) Annalen, XIII, 115.
(2) Gazz. chim. ital. *31*, 1. 373, (1901) ed Atti Acc. Lincei *298*, 65, (1901).
(3) Ibidem.
(4) Ann. Ch. Phys. (3), XVI, 4.
(5) Ann. ch. Phys (2) LXXXI, 430.
(6) Gazz. chim. ital. 33. II, 383, (1903).
(7) Vedi Memoria VI precedente.

vero pochi. Più comunemente si suole far agire l'ac. iodidrico [1], che divide l'etere nei corrispondenti alcool e ioduro alcoolico. Ma nel caso nostro non era da scegliersi; perchè si sarebbe potuto provocare simultaneamente la sostituzione degli atomi di cloro; oltre che si sarebbe perduto uno degli scopi principali delle nostre ricerche cioè la possibilità della preparazione e descrizione delle aldeidi alogenate che se ne potevano ricavare. Graebe ed Ullmann nel 1896 [2], e poi altri, nell'eseguire la sintesi dei chetoni aromatici col metodo di Friedel e Craft, osservarono che il cloruro di alluminio a 100-200° decompone gli eteri degli ortoossichetoni:

-CO-R ;
O-R.

ma difficilmente o affatto quelli m-e p-; e nessuna applicazione ha trovato questo processo negli eteri alifatici.

Non restava che il processo all'acido solforico col quale il professore Paternò [3] riuscì a preparare, per il primo, l'aldeide bicloroacetica pura decomponendo il bicloroacetale. A tale scopo egli mescolò questo corpo con un eccesso d'acido solforico (4 a 6 volumi) e distillò a bagno a 130°. In queste condizioni però il rendimento è scarso; egli ottenne soltanto il 16,30 % della quantità teorica d'aldeide.

Grimaux ed Adam [4] credettero d'averlo migliorato impiegando soltanto 2 volumi d'acido diluito con un volume uguale di acqua e riscaldando a bagno a 140-145°; ma invece dell'aldeide bicloro acetica anidra ricavarono soluzione acquosa del suo idrato, come abbiamo dimostrato io e Mameli [5]; e togliere l'acqua di costitu-

(1) Silva. Ann. Chim. Phys. (5). 7, 429, (1878) e Lippert, Annalen *276*, 148, (1892).

(2) Berichte *29*,*824*.; *35*, 2811. (1902); *40*, 3514, (1903), ed Annalen *344* 46, (1905).

(3) Giorn. di scienze nat. ed econ. Palermo IV, 160 e Bull. Soc. chim. II, 316 (1860) vedi anche Jacobson Berichte *4*, 216, (1871); Eltekoff, Berichte *20*, 1902, (1877); Erlenmeyer e Tscheppe, Zeit. f. Chim. 1868, 343.

(4) Bull. Soc. chim. *34*. 29, (1889).

(5) L. c. pag. 390 e seg.

zione dall'idrato riesce opera non meno difficile che decomporre l'etere.

In principio delle nostre ricerche operando nel modo descritto da Paternò richiamò la mia attenzione l'abbondante resina aldeidica gelatinosa caratteristica che precipitava versando in acqua l'acido solforico col quale s'era compita la decomoosizione. Mi convinsi che bisognava diminuire quanto più era possibile il contatto dell'aldeide che si forma con l'acido caldo per potere migliorare il rendimento; siamo riusciti così a trovare un nuovo processo di decomposizione, la cui applicazione pare che possa uscire dal campo degli eteri e diventare d'indole alquanto generale.

Ecco in che consiste:

Ad una storta tubulata, della capacità di cc. 100 circa, adatto un turacciolo a due fori portante un termometro ed un imbuto a rubinetto, la cui estremità inferiore finisce a becco di flauto; ed alla canna di sviluppo unisco un piccolo refrigerante, col suo collettore sormontato anch'esso da un altro piccolo refrigerante, al quale si unisce un gassometro se si vogliono raccogliere i gaz provenienti dalla decomposizione, ovvero delle bocce di lavaggio contenenti soluzioni opoortune, se questi si vogliono fissare; o una semplice canna che li conduca al tiraggio, se si desidera lasciarli sfuggire semplicemente.

Disposto così l'apparecchio si versano nella storta cc. 30 di acido solforico concentrato per evaporazione in capsula di platino sino a sviluppo di SO_3, e, facendo pescare nel liquido il bulbo del termometro, si riscalda a bagno d'olio o di lega metallica sino alla temperatura che l'esperienza dimostra più adatta alla decomposizione del prodotto che si cimenta; quindi tenendo la storta immersa nel bagno quanto più si può, e ricoperta bene con cartone d'amianto la parte emersa, per evitare la deflammazione dei prodotti che distillano, si fanno gocciolare dall'imbuto a rubinetto cc. 25 a 50 del prodotto da decomporre, avendo la cura durante la reazione di non fare oscillare la temperatura utile di più di 5° e di dimenare un po' la storta per rinnovare la superficie dell'acido. Dopo le prime gocce incomincia la distillazione dei prodotti di decomposizione.

Appena si è aggiunto tutto il prodotto che si vuol decomporre bisogna sospendere il riscaldamento e togliere il pallone dal bagno;

in caso diverso il materiale organico che è stato trattenuto dall'acido si ossida, distilla dell'acqua, che va ad alterare il prodotto formatosi se si tratta di un'aldeide, si sviluppano torrenti di SO_2, la massa annerisce e non tarda a rigonfiarsi, formando grande schiuma che invade subito tutta la storta ed il refrigerante, minacciando la perdita del prodotto ottenuto.

Applicazioni del processo.

I.

Con E. Mameli.

Preparazione dell'aldeide acetica biclorurata.

Operammo nell'apparecchio descritto, alla temperatura di 140 145°, impiegando gr. 25 a 30 di ciascun prodotto cimentato per cc. 30 d'acido solforico concentrato. Cessato il gocciolamento del prodotto sull'acido caldo si levò subito la storta dal bagno. Usando questa cura si ottenne sempre in primo istante aldeide biclorurata del tutto anidra, che bastò far ricadere un poco fino ad eliminazione dell'HCl che conteneva perchè distillasse poi tutta a 89°5-90°,5.

Come fu annunziato in altra Memoria ([1]), si ebbero i seguenti risultati in prodotto puro:

I. Gr. 320 d'etere triclorurato 1-2-2, fornirono gr. 118 d'aldeide biclorurata. Rendimento 58 %.

II. Gr. 25 d'idrato di bicloroaldeide ne fornirono gr. 18 anidra. Rendimento 73 %.

III. Gr. 83 d'acetale biclorurato ne fornirono gr. 19. Rendimento 38 %.

IV. Gr. 30 d'etere bicloro-vinil-etilico ne fornirono gr. 5. Rendimento 21 %.

La preparazione con quest'ultimi due eteri non si potè ripetere per mancanza di prodotto. Non è improbabile però che in condizioni un po' più opportune di temperatura si possano ottenere rendimenti altrettanto elevati quanto i due precedenti.

Dopo la breve notizia che ho dato di questi risultati nel citato lavoro del 1903 sull'etere triclorurato, senza descriverne il metodo,

([1]) L. c. 388.

A. Wohl m'invitava per lettera privata a suggerirgli tale metodo, ciò che io non volli fare, pur offrendomi di preparargli personalmente tutto l'aldeide biclorurata che gli occorreva, perchè mi riservava di applicarlo estesamente prima di renderlo noto, se alt e ricerche non me lo avessero impedito.

Poco tempo dopo però egli (¹) assieme con H. Roth è riuscito pure bene a prepararsi l'aldeide bicloroacetica decomponendo l'acetale biclorurato con un miscuglio d'anidride benzoica, nella quantità calcolata per trattenere l'alcool e l'acqua che si formano, e 7.7 % d'acido solforico concentrato, e riscaldando la mescolanza di questi prodotti rapidamente a bagno d'olio prima a 170-180° e finalmente a 200°. Da gr. 50 di dicloroacetale mescolato con gr. 65 d'anidride benzoica e gr. 5 d'acido solforico concentrato hanno ottenuto gr. 21,4 d'aldeide bicloroacetica, p. e. 88-90. Rendimento 70,8.

II.

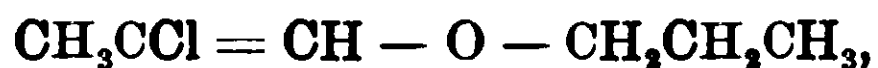
Con G. Cusmano.

Preparazione dell'aldeide α cloropropionica.

Tutti gli eteri n-propilici clorurati da noi descritti, cioè 1.2; 1.2.2'; e tetracloropropilico, come il loro miscuglio, si decompongono molto facilmente e bene col mio metodo all'acido solforico alla temperatura di 135-140° e, nelle proporzioni date per i prodotti precedenti, fornirono subito durante il gocciolamento un liquido abbondante, incoloro, che bastò far ricadere sino ad eliminazione completa dell'acido cloridrico che conteneva disciolto e distillare frazionatamente una o due volte per ottenerlo a p.e. 85-86: era sempre aldeide α-cloropropionica, come abbiamo dimostrato con le analisi riportate nel lavoro precedente sugli eteri medesimi.

I rendimenti in prodotti furono sempre buoni; però gli appunti sui pesi relativi furono perduti nel cambiamento di sede e quindi non posso riferirli numericamente.

Con eguale facilità e buon rendimento abbiamo potuto decomporre con questo mio metodo l'etere 2. cloropropilidendipropilico $CH_3.CHCl.CH(OC_3H_7)_2$, e l'etere 2. cloropropilenpropilico

$$CH_3CCl = CH - O - CH_2CH_2CH_3,$$

(¹) Berichte, 40,212, (1907).

ottenendo sempre l'aldeide α-cloropropionica, come pure fu detto nella Memoria precedente.

III.

Con la signorina EUGENIA MANTOVANI.

Nel corso di questo anno scolastico ho potuto ricercare se questo metodo di decomposizione si prestava anche alla rottura di catene carbonate. Si sono potute eseguire poche esperienze; i risultati ottenuti non sono privi d'interesse.

a) *Decomposizione dell'ester acetoacetico.*

È noto che nel 1907 Wilsmore (¹), riscaldando l'anidride acetica per mezzo di una spirale di platino elettricamente arroventata, che vi teneva immersa, è riuscito a scoprire il chetene semplice $CH_2 = CO$. Oltre il metodo di preparazione che ne descrissero poco dopo Staudinger e Klever (²) dell'azione dello zinco sul bromuro dell'acido monobromoacetico, che si riconnette a quello generale usato da Staudinger per la preparazione dei cheteni sostituiti, più recentemente I. Schmidlin e M. Bergman sono riusciti a prepararlo facendo passare i vapori di acetone attraverso un tubo riempito di pezzi di argilla riscaldato a 500-600°. Però i rendimenti ottenuti da *tutti sono scarsi*, cioè rispettivamente coi tre metodi diversi 10; 8-10; 10-10 %.

Data l'importanza che potrebbe assumere una facile produzione di questo prodotto, per le proprietà di cui è dotato, abbiamo voluto tentare se ci riusciva prepararlo dall'etere acetacetico, con questo mio metodo all'acido solforico, provocandovi una decomposizione così fatta:

$$CH_3 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5 = CH_2 = CO + CH_3 . CO_2C_2H_5.$$

diversa cioè dalle due decomposizioni note, acida e chetonica. Malgrado la grande facilità con la quale il chetone viene resinificato dall'acido solforico, indicata da Staudinger e Klever (³), abbiamo

(¹) Journal chem. Soc. *91* (1938), 1907. Vedi anche Berichte *41*, 1025, (1908).
(²) Berichte *41* 595, (1008).
(³) L. c., 597.

voluto vedere se al momento in cui si formava avesse potuto sfuggire, per lo meno in buona parte, all'azione dell'acido, come si è riscontrato con le aldeidi alogenate descritte.

La decomposizione difatti si compie in massima parte nel senso nuovo che ci aspettavamo, e ce lo dimostra la notevole quantità di acetato d'etile che abbiamo ricavato; ma non abbiamo raggiunto lo scopo principale della ricerca, perchè il chetene viene tutto resinificato dall'acido solforico; e soltanto qualche volta si riesce a constatarne la formazione per mezzo di tracce d'acetanilide che arrivammo ad ottenere facendo passare i gas che si sviluppano attraverso bocce di lavaggio contenenti anilina. Si operò come al solito, facendo gocciolare su cc. 30 d'acido solforico concentrato un volume uguale d'etere acetacetico puro. La decomposizione avviene tra 155 e 165° ed è alquanto energica, per cui si deve lasciar gocciolare l'etere con molta cautela; continua per qualche minuto ancora dopo che tutto l'etere acetacetico si è fatto cadere; poscia sopraggiunge il descritto schiumeggiamento. Per constatare se si formava o no chetene al refrigerante del collettore che condensava bene tutti i vapori d'acetato d'etile, abbiamo attaccato delle bocce di lavaggio contenenti anilina anidra soltanto, ovvero disciolta in toluene anidro: precipitava del solfito d'anilina, giallognolo, e restava in soluzione toluica l'acetoanilide. Il liquido raccolto si faceva prima ricadere attaccando al refrigerante sempre una boccia di lavaggio contenente soluzione toluica di anilina, per constatare se si eliminava chetene, quindi veniva lavato con soluzione diluita di carbonato sodico e poi con acqua, disseccato su $CaCl_2$ e distillato. Passava a 77° ed era acetato d'etile, di cui presentò tutti i caratteri e la composizione. Versando la soluzione solforica in acqua si formava un abbondante precipitato voluminoso, dal quale nè per distillazione a vapore nè per cristallizzazione si riuscì a ricavare alcun prodotto definito.

Nel medesimo apparecchio sostituendo all'acido solforico del solfato acido di potassio e facendo gocciolare su di esso l'etere acetacetico alla temperatura di 210-220° distilla del prodotto senza svolgimento di gaz; ma è dell'etere acetacetico rimasto inalterato. Il medesimo risultato negativo si ebbe versando nella storta soltanto della sabbia ben lavata ed asciugata e tenendo a temperatura a 250° mentre gocciolava su di essa l'etere acetacetico: anche in

questo caso passò il prodotto inalterato. La nuova forma di decomposizione ora ottenuta dell'etere acetacetico si deve proprio quindi all'acido solforico.

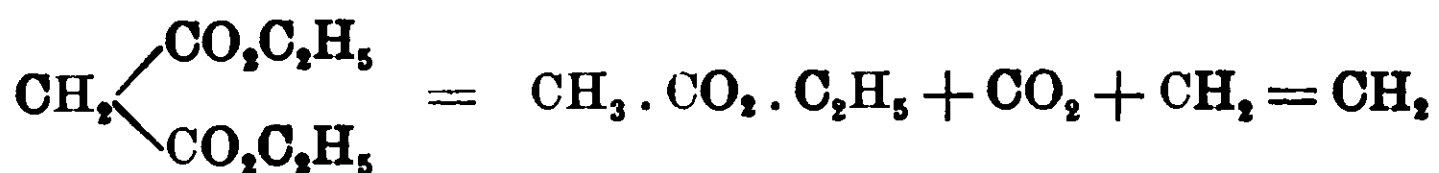
Nel venturo anno accademico sarà ricercato se è possibile utilizza-e il chetene nella soluzione solforica stessa al momento in cui si forma; e, tra le altre cose, saranno estesi questi tentativi alla preparazione dei chetoni sostituiti, partendo dai cloruri acidi.

Accenneremo qui per ora che facendo gocciolare acido acetico nel solito apparecchio su acido solforico concentrato a 140° nulla si constatò; innalzando la temperatura sino a 185° incominciò una lenta distillazione, ed il miscuglio dei due acidi si manteneva ancora limpido ed incoloro; ma incominciò ad annerirsi e schiumeggiare a 227°; i gaz che si sviluppavano non contenevano affatto chetene, ed erano soltanto SO_2 e CO_2, ed il liquido distillato era acido acetico.

b) *Decomposizione dell'ester malonico.*

Operammo nelle medesime condizioni dell'ester acetacetico. Per ottenere la decomposizione però occorre riscaldare l'acido solforico sino a 200°. Avveniva notevole svolgimento di gaz, che risultò costituito, come al solito, da CO_2 e SO_2, oltre che da etilene, che fissammo per mezzo del bromo.

Nel collettore distillò acetato d'etile. La decomposizione avvenuta quindi si può formulare nel seguente modo:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. = CH_3.CO_2.C_2H_5 + CO_2 + CH_2 = CH_2$$

c) *Decomposizione dell'ester succinico..*

A differenza dei due esteri precedenti la catena carbonata di qust'ester resiste all'azione decomponente dell'acido solforico. Operando sempre nelle medesime condizioni occorre inalzare la temperatura dell'acido solforico fino a 240-250° affinchè incominci a distillare del prodotto, mentre va gocciolando su di esso l'ester: la reazione però è molto viva allora, con ossidazione e sviluppo di torrenti di SO_2 e CO_2, e nel collettore si raccoglie una parte solida cristallina, bianca, che era l'acido succinico, ed altra parte li-

quida che erano alcool etilico ed acqua. L'azione decomponente su questo ester quindi è rimasta limitata a quella idrolizzante dell'acqua che proviene dalla ossidazione di parte del prodotto.

Cagliari-Pavia, Istituto di Chimica generale, **1905-1911.**

Direttore Responsabile **Emanuele Paternò.**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

Il sistema ternario zinco-piombo-stagno.

Nota di M. LEVI-MALVANO e O. CECCARELLI.

(*Giunta il 9 settembre 1911*).

È noto per una serie di esperienze che vanno dal 1830 al 1910 (1) che i miscugli di zinco e di piombo liquefatti sotto i 900° si separano in due strati di densità diversa, che la solubilità reciproca dei due metalli diminuisce col diminuire della temperatura, e che lo zinco in vicinanza del suo punto di fusione scioglie meno dell'1 % di piombo, mentre questo alla stessa temperatura scioglie al massimo il 6 % di zinco. Il punto di solidificazione dello zinco (419°) si abbassa per l'aggiunta del piombo solo di un grado, il punto di solidificazione del piombo (326°) si abbassa prima fino al punto eutectico (318°,3) e risaie quindi fino a 418° col 6 % di zinco. I due metalli cristallizzano puri dai loro miscugli; la lega eutectica contiene circa l'un per cento di zinco.

Con lo stagno invece lo zinco è allo stato liquido miscibile in tutte le proporzioni; secondo Giolitti e Levi-Malvano (2) i due metalli cristallizzano puri dai loro miscugli, secondo B. E. Curry (3) lo stagno è capace di sciogliere allo stato solido fino al 7 % di zinco. La lega eutectica contiene l'8 % di zinco.

Il sistema piombo-stagno, oggetto di tante ricerche, fu nel 1909 minutamente ristudiato dal Degens (4); i due metalli sono allo stato liquido completamente miscibili, allo stato solido il piombo scioglie circa l'8 % di stagno, mentre lo stagno non è capace di scioglier che quantità minime di piombo.

Le miscele ternarie di zinco, piombo e stagno furono nel 1891 esaminate da A. Wright (5), il quale prese come punto di partenza del suo lavoro il fatto che una miscela dei tre metalli liquefatti può comportarsi in due modi: o separarsi in due strati se la proporzione di stagno presente non è tale da tenere in soluzione tutto lo zinco e il piombo reciprocamente poco solubili, o rimanere in-

(1) Guertler. Metallographie pag. 557-1910.
(2) Rend. Soc. Chim. Ital. II, 1, pag. 38-1909.
(3) Jour. phys. chem. XIII, pag. 597-1909.
(4) Zeits. an. Chem. 63 pag. 207-1909.
(5) Proc. Roy. Soc. 48 pag. 25 e seg.

vece omogenea se la quantità di stagno è sufficiente. Il Wright determinò tanto per le miscele di zinco, piombo e stagno, quanto per parecchie altre leghe di tipo analogo la variazione della composizione dei due strati col variare della quantità di stagno per una data temperatura, riportando poi i suoi risultati in tabelle e in curve che rappresentano la solubilità del piombo nello zinco e dello zinco nel piombo in presenza di quantità crescenti di stagno.

Le miscele di zinco, piombo e stagno entrano dunque nel campo vastissimo dei sistemi ternari così detti « a due liquidi » o « a due fasi liquide », i quali furono negli ultimi anni oggetto di parecchi studi teorici e sperimentali. Per non citare che i principalissimi diremo che lo Schreinemakers studiò con l'aiuto del potenziale termodinamico e col metodo grafico di van Ryn von Alkemade gli equilibri tra le due fasi liquide, tra le due fasi liquide e uno dei tre componenti del sistema, tra le due fasi liquide e due componenti del sistema ecc., e che il Bancroft prendendo come base la solubilità reciproca e i punti di fusione dei componenti, e la regola delle fasi, diede una classificazione dei varii tipi che si possono presentare in un sistema ternario con due fasi liquide, e tracciò i diagrammi che li rappresentano.

La figura 1 mostra il diagramma che rappresenta il nostro sistema, in cui esistono tre punti eutectici binari, e in cui A (zinco) ha punto di fusione maggiore di quello di B (piombo), e questo lo ha maggiore di C (stagno).

Giovandosi di questo diagramma e della regola delle fasi uno di noi [1] ha studiato l'andamento della cristallizzazione per una qualsiasi miscela, che allo stato liquido sia divisa in due strati, fino alla sua completa solidificazione.

Nella figura 1 la curva tratteggiata divide il diagramma in due campi: le miscele rappresentate da punti giacenti nell'interno della curva (lacuna di miscibilità) si dividono allo stato liquido in due strati; le miscele rappresentate da punti giacenti fuori della curva sono allo stato liquido omogenee.

Così una miscela rappresentata dal punto x liquefatta si dividerà in due strati; abbassando gradatamente la temperatura i due strati reagiscono tra di loro e quando raggiungono la temperatura

[1] Rend. Soc. Chim. It. II. 2, pag. 197-1910.

in cui sono saturi del componente A e questo incomincia a cristallizzare. la composizione dei due strati è rappresentata dai due punti x e y (punti coniugati), i quali giacciono in una stessa retta con α; le masse delle due fasi x e y stanno fra di loro come la lunghezza $\alpha\,y$ sta alla lunghezza $\alpha\,x$. Sottraendo calore seguiterà a cristallizzare A, e quando se ne sia separata una certa quantità, la composizione del complesso delle due fasi liquide sarà rappresentata da un punto situato sulla diagonale che congiunge il vertice A col punto α; e questo perchè colla separazione di A puro dalle due fasi liquide il rapporto fra la quantità totale di B e quella totale di C, che si trovano ancora sempre allo stato liquido non può mutare.

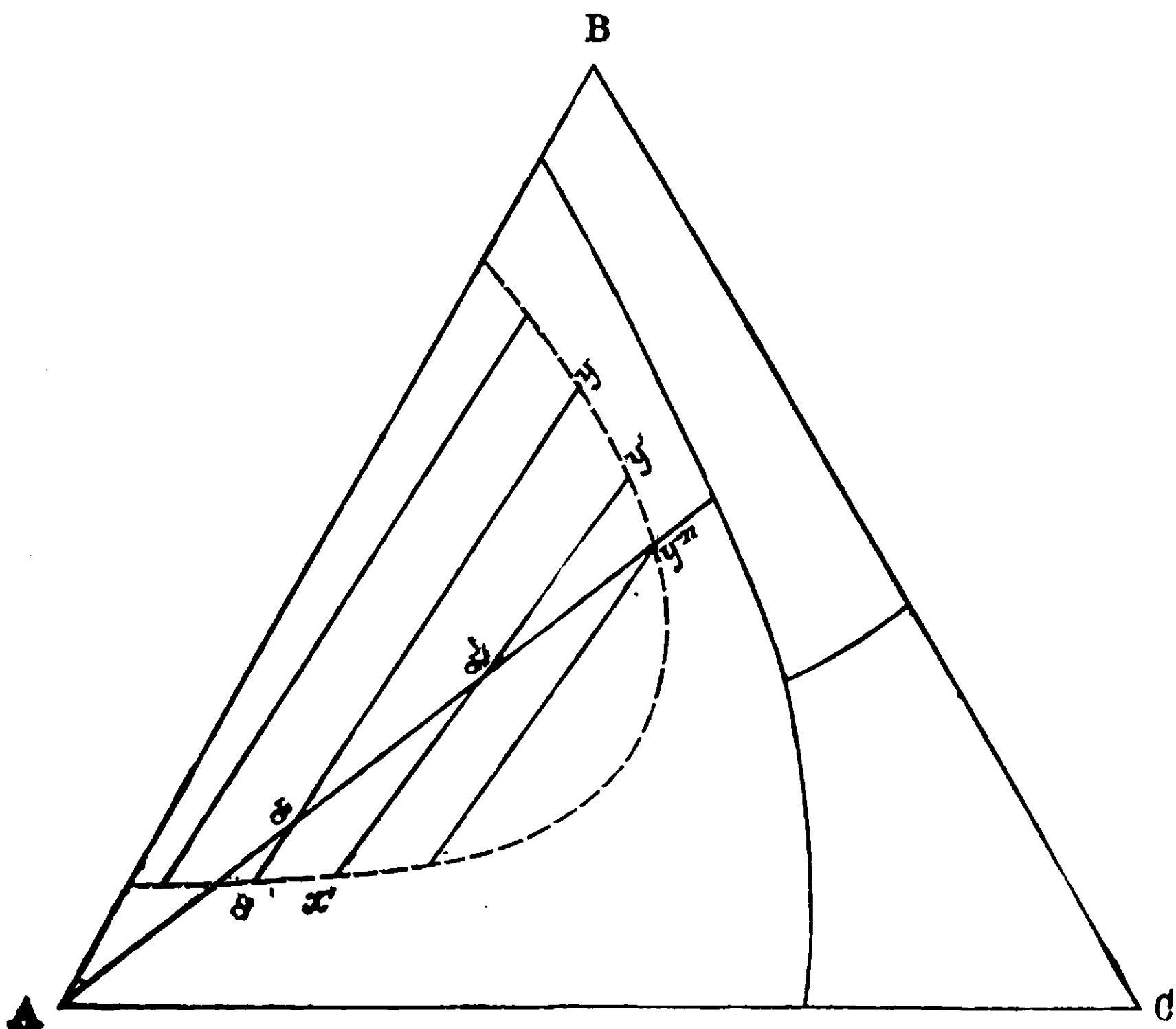



FIG. 1.

Ora una miscela rappresentata dal punto α' dovrà essere separata in due soluzioni rappresentate dai due punti x e y': quindi durante la cristallizzazione di A le due soluzioni x e y avranno reagito tra di loro passando alle composizioni x' e y'. Le due solu–

zioni x' e y' avranno masse differenti da quelle di x e y e che staranno tra di loro come la lunghezza $\alpha' y$ sta alla lunghezza $\alpha' x'$ cioè il ranporto $y':x'$ sarà maggiore del rapporto $y:x$.

Proseguendo il ragionamento nello stesso modo si vede che la massa di x finirà per diventare uguale a zero, quando la composizione della fase liquida y sarà rappresentata da un punto y^n situato all'incrocio della diagonale colla curva limite della lacuna di miscibilità. La miscela da cui siamo partiti si sarà allora divisa in due fasi, una solida rappresentata dal punto A, e una liquida rappresentata dal punto y^n; questi due punti sono naturalmente congiunti da una retta che passa per il punto α. Da questo punto la fase liquida diventata unica seguita a separare A fino all'incontro della linea lungo la quale si separa con A anche B.

Si vede dunque che nel caso qui considerato i fenomeni di cristallizzazione sono identici a quelli che avvengono in un sistema di tre componenti completamente miscibili allo stato liquido completamente immiscibili allo stato solido, e incapaci di combinarsi tra di loro. Le miscele scelte sopra una diagonale che parta dal vertice e tagli la lacuna, avranno curve di raffreddamento con un primo gomito corrispondente alla separazione primaria di A, e a temperatura tanto più bassa quanto più la miscela è lontana dal vertice, un secondo gomito corrispondente alla separazione dell'eutectico binario, e un arresto corrispondente alla separazione dell'eutectico ternario.

La durata di questo arresto sarà massima nel punto in cui la diagonale taglia la curva che rappresenta la separazione dell'eutetico binario e diminuirà gradatamente per le miscele che si avvicinano al vertice A.

Nel diagramma solido ottenuto elevando da ogni punto del triangolo della figura 1 una ordinata perpendicolare al triangolo stesso per segnarvi le temperature, la superficie curva che rappresenta il principio della cristallizzazione del componente A, è interrotta da una superficie rigata che si ottiene facendo scivolare lungo i due rami della curva limite della lacuna di miscibilità, i quali si incontrano nel punto critico di questa, una retta la quale in ogni momento deve essere parallela al triangolo di base. Le rette che formano la superficie rigata sono appunto quelle che congiungono le coppie di punti coniugati.

Ciascuna di queste rette è naturalmente una isoterma; i prolungamenti di questa isoterma rettilinea al di là delle sue due estremità fino alle pareti del diagramma solido non saranno più necessariamente rettilinei, ma avranno forma di curve.

Proiettando quindi sul triangolo di base una isoterma si otterrà una linea formata di un tratto di retta (x y della fig. 1) che alle sue estremità cambierà più o meno bruscamente di direzione prolungandosi in due tratti di curva. In pratica per trovare i limiti di una lacuna di miscibilità occorrerà tracciare alcune isoterme complete; la curva che limita la lacuna passerà per i punti in cui il tratto di retta che si trova in ciascuna di queste isoterme si cambia in una curva.

Nelle nostre esperienze noi abbiamo adoperato zinco, piombo e stagno puri di Kahlbaum in sbarrette. Per ogni esperienza le quantità pesate dei tre metalli erano fuse in un crogiolo di porcellana collocato in un fornetto elettrico a resistenza di nichel, con tappo d'amianto munito di due fori, traverso i quali passava un termometro e un agitatore di ferro. Dopo la fusione si rimescoava energicamente e si seguitava ad agitare per tutta la durata del raffreddamento, che prendeva circa 70 minuti. Per ogni esperienza adoperammo cinquanta grammi di lega, meno per le prime in cui ne prendemmo duecento grammi. Il termometro (M. Wallach di Cassel) era graduato fino a 540°; per correggerne almeno approssimatamente la scala prendemmo i punti di fusione dei tre metalli puri; quello dello zinco fu 403°, quindi 16° meno dei 419° generalmente ammessi; quello del piombo fu 326°, quindi esatto; quello dello stagno fu 228°, quindi tre gradi meno del 231° ammesso per solito. Abbiamo aumentato quindi di tre gradi le temperature osservate dal punto eutectico ternario fino a 260°; da 260° a 350° le abbiamo lasciate tali e quali; da 350° in su le abbiamo aumentate di 16°. In questo modo il punto eutectico ternario risultò costante a 177°; e la temperatura a cui incominciava a cristallizzare l'eutectico binario delle miscele situate sopra una stessa diagonale risultò pure discretamente costante. Le letture del termometro erano fatte ogni quindici secondi. Lo zinco cristallizzava senza surfusione e con notevolissimo sviluppo di calore; gli eutectici binari davano uno sviluppo di calore debole ma distinto, e l'arresto eutectico si mostrava sempre nettissimo

in forma di un tratto perfettamente orizzontale sulla curva di raffreddamento.

I dati ricavati dalle nostre esperienze sono raccolti nella seguente tabella in cui le miscele esaminate sono raggruppate in sezioni corrispondenti alle diagonali condotte attraverso il triangolo a partire dal vertice dello zinco; l'ultimo gruppo comprende parecchie miscele sparse qua e là nel triangolo.

Delle leghe segnate nella tabella con un asterisco fu prolungata la curva di raffreddamento solamente sino al primo gomito: il n. 100 fu preparato per l'esame microscopico, senza farne la curva.

N.	Zn	Pb	Sn	Cristallizzazione primaria	Separazione di un eutectico binario	Separazione dell' eutectico ternario
28	43.75	50,00	6,25	408°	299°	177°
31	27,75	63,50	8,75	400	299	177
32	19,00	72.25	8,75	400	299	177
34	12.50	78,00	9,50	398	299	177
33	6,00	84,00	10,00	—	299	177
51	64,00	28,50	7.50	400	—	177
27	37,50	50,00	12,50	399	283	177
35	16,75	66,50	16,75	391	283	177
37	13,00	69,75	17.25	391	283	177
40	9,50	72,50	18,75	385	283	177
36	7,50	74.00	18.50	363	281	177
98	3,25	77,75	19,00	308	281	177
29	31.00	50,00	19.00	391	270	177
41	19,50	58,00	22,50	390	269	177
21	10,50	65,00	24,50	386	268	177
42	7,75	66,50	25,75	358	268	177
83	3,75	69,50	26.75	—	269	177
52	60,00	28.50	11.50	395	—	177
19	15,50	60,00	24,50	390	265	177
81	81,25	11.75	7,00	400	253	177
80	70,50	18,25	11,25	396	252	177

N.	Zn	Pb	Sn	Cristallizzazione primaria	Separazione di un eutectico binario	Separazione dell' eutectico ternario
79	53,00	29,00	18,00	393°	252°	177°
16	35,50	40,00	24,50	389	253	177
44	25,25	46.00	28,75	387	253	177
45	15,75	52,00	32,25	376	253	177
46	12,00	54,25	33,75	358	253	177
*77	21,50	47,00	31,50	385	—	—
43	8.75	55,00	36,25	328	248	177
15	45,50	30,00	24,50	388	—	177
30	31,00	37,50	31,50	385	240	177
22	16,00	46.50	37,50	365	238	177
47	10,50	49,50	40,00	333	239	177
82	6,50	51,50	42,00	283	239	177
91	5.00	52,50	42,50	—	240	177
99	2 25	54,00	43,75	--	238	177
23	23,50	39,00	37.50	378	229	177
54	16.50	42,50	41,00	358	231	177
57	39,75	28,75	31,50	385	226	177
55	27,75	34,25	38.00	381	226	177
70	20,25	37,75	42,00	—	226	177
71	18,00	38,75	43.25	356	226	177
53	9,50	43,00	47,50	303	226	177

N.	Zn	Pb	Sn	Cristallizzazione primaria	Separazione di un eutectico binario	Separazione dell'eutectico ternario
58	46,00	22,50	31,50	385°	—	177°
*73	35,00	27,00	38,00	379	—	—
*75	29,50	29,25	41,25	375	—	—
*72	25,50	31,00	43,50	372	—	—
*76	22,00	32,50	45,50	355	—	—
25	20,75	29,25	50,00	343	190°	177
49	14,00	31,50	54,50	305	190	177
50	8,00	33,50	58,50	268	190	177
10	32,00	23,00	65,00	372	—	177
93	15,25	28,50	56,25	303	185	177
92	6,50	31,50	62,00	—	185	177
*94	90,75	2,50	6,75	400	—	—
68	48,00	13,50	38,50	376	—	177
67	46,00	14,00	40,00	376	179	177
65	14,00	14,50	41,50	375	179	177
66	38,00	16,00	46,00	369	179	177
12	13,00	23,00	64,00	268	179	177
64	7,25	24,00	68,75	—	—	177
*95	70,75	5,25	24,00	389	—	—
9	36,50	11,50	52,50	340	185	177
62	13,00	15,50	71,50	—	185	177
61	6,50	16,50	77,00	—	185	177
3	5,00	17,00	78,00	—	185	177

N.	Zn	Pb	Sn	Cristallizzazione primaria	Separazione di un eutectico binario	Separazione dell'eutectico ternario
20	71.50	4,00	24,50	389°	189°	177°
78	63.50	5.00	31.50	385	—	—
5	16,00	11,50	72.50	—	179	177
96	73 25	2,75	24,00	389	—	—
74	53,50	4,50	42,00	374	—	—
69	48.50	5,00	46.50	371	192	177
7	24.00	7,50	68.50	306	192	177
59	17,50	8,00	74,50	293	192	177
60	8,00	9,00	83.00	—	192	177
8	16,00	5,00	79.00	—	194	177
1	8,50	5.50	86.00	—	194	177
18	2,50	73.00	24,50	273	—	177
13	3,50	63.00	33,50	263	—	177
14	5,50	40,00	54,50	200	—	177
39	2,75	92.50	4.75	—	310	177
38	6.25	78,25	15,50	—	286	177
48	16.75	48,25	35,00	373	243	177
56	33.50	35,00	31,50	385	—	177
17	66,50	9,00	24.50	389	—	177
76	31,50	18,50	50.00	343	181	177
6	19.50	18.00	62,50	308	180	177
63	6.00	21,00	73,00	—	180	177
11	10,00	17,00	73.00	—	183	177
2	6,50	11,50	82.00	—	191	177
4	3,50	23.00	73,50	—	179	177
100	2.50	17,50	80,00	—	—	—
24	48,50	14.00	37,50	380	181	177.

I dati della tabella sono riportati nel triangolo della fig. 2 in cui abbiamo segnato con linee tratteggiate parecchie sezioni diagonali che partono dal vertice dello zinco, e abbiamo unito con linee piene i punti che corrispondono alle miscele per le quali la cristallizzazione primaria dello zinco incomincia alla stessa temperatura. Queste linee sono quindi proiezioni di isoterme, e come la teoria prevede, sono composte di un tratto di retta che ha un andamento quasi parallelo al lato zinco-piombo; a partire dalle due estremità del tratto di retta l'isoterma cambia direzione. Abbiamo congiunte le estremità dei tratti di retta con una curva tratteggiata, la quale dà così con approssimazione il limite della lacuna di miscibilità.

419°

426°

331°

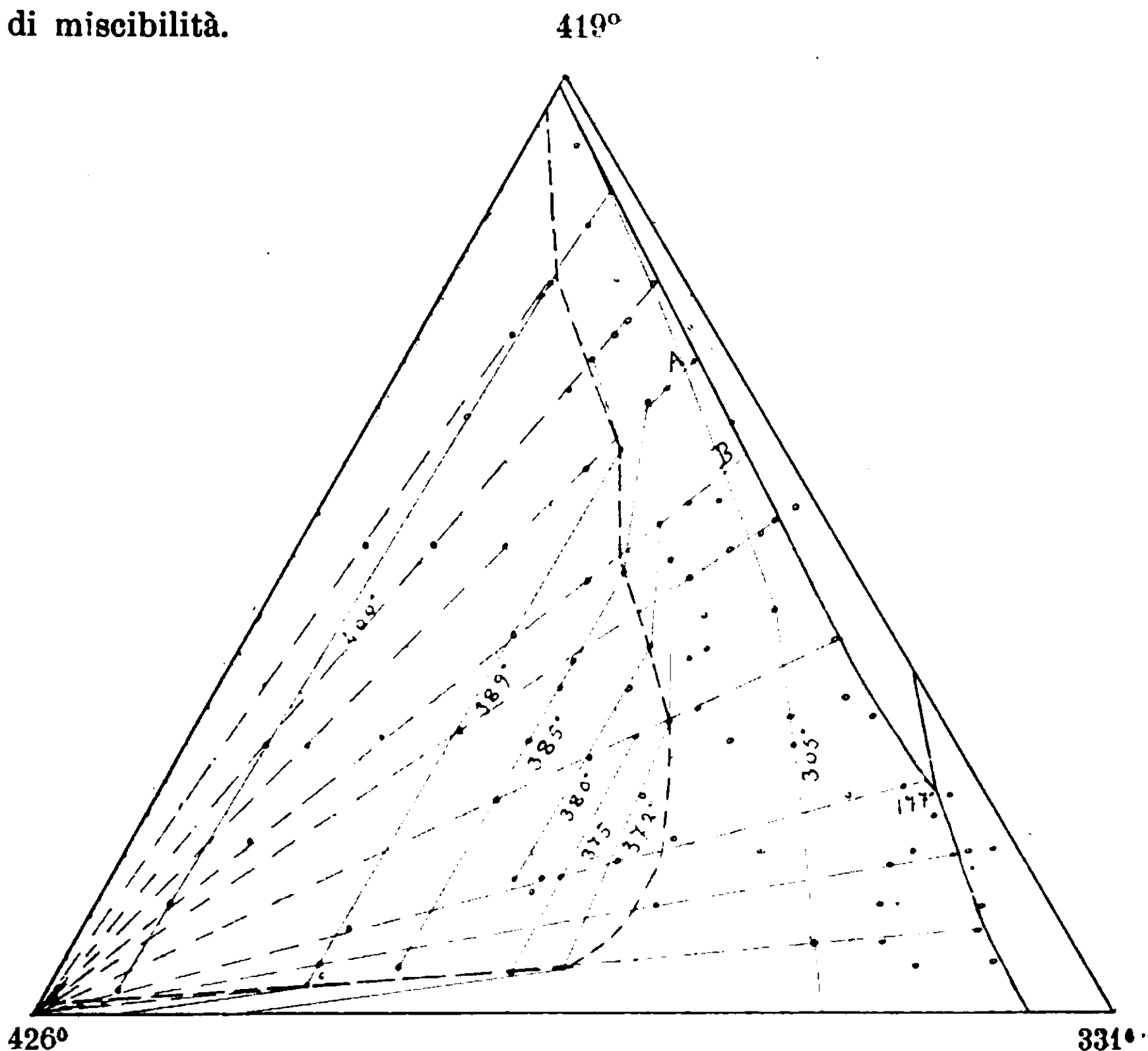



Fig. 2.

La forma generale di questa lacuna rassomiglia a quella delle due che furono tracciate dal Wright per le miscele liquide di zinco, piombo e stagno alle temperature di 800° e di 650°, cioè il punto critico si trova vicino al lato zineo–stagno. Mentre la lacuna occupa più della metà del campo in cui avviene la cristallizzazione

primaria dello zinco, l' intervallo di temperature in cui è compresa la lacuna stessa è relativamente piccolo. Infatti essa scende da 418° a circa 360°, cioè di 58°, mentre dal confine della lacuna la superficie degrada rapidamente fino a 177°, cioè di 183°. Ne viene che nel diagramma solido la lacuna deve apparire come una lingua di superficie a dolce pendio che poi si muta in una costa ripida.

419°
419°

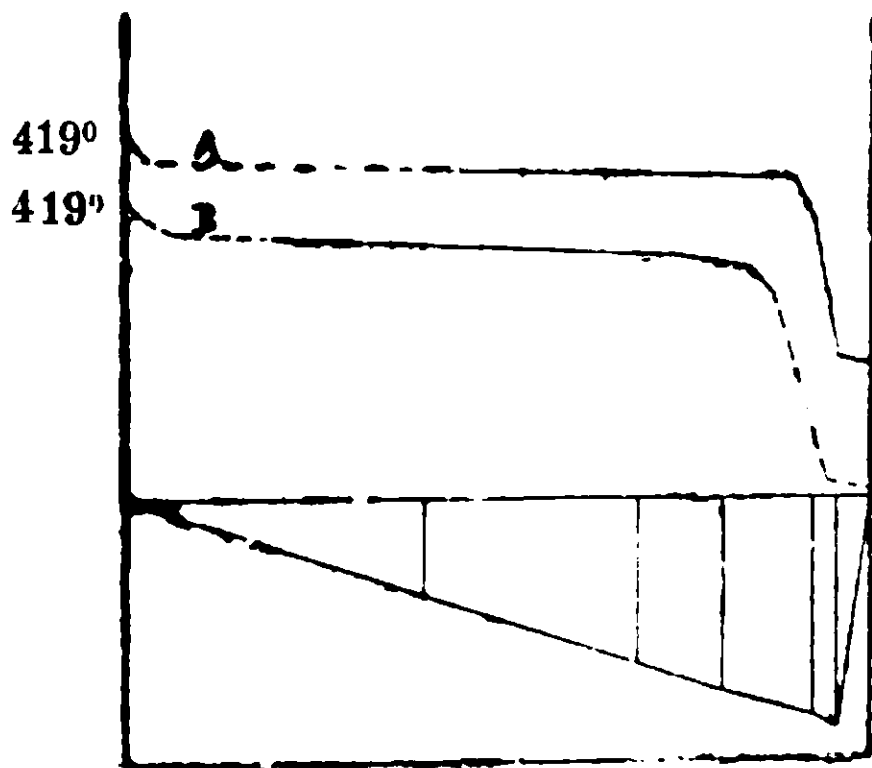



Fig. 3.

Per dare un'idea di questa forma di superficie abbiamo tracciato nella fig. 3 le due curve che mostrano il principio della cristallizzazione lungo le due sezioni segnate nella fig. 2 con le lettere A e B. Nella fig. 3 le linee piene congiungono i punti determinati sperimentalmente, i tratti di linea tracciati a trattini sono interpolati. Come si vede, in ambi i casi la curva che parte dal punto di solidificazione dello zinco, dopo esser discesa di poco, si mantiene per un gran tratto quasi orizzontalmente, poi discende bruscamente fino al punto che corrisponde alla separazione dell'eutectico binario zinco-piombo, donde devia per proseguire fino all'incontro del lato piombo-stagno. Nella fig. 3 abbiamo segnato anche i tempi d'arresto dell'eutectico ternario per la sezione A che crescono regolarmente a partire dallo zinco fino all'incontro della linea eutectica binaria.

Nella fig. 2 abbiamo tracciato anche l' isoterma a 305°, che ha un andamento regolare e non mostra più brusche deviazioni.

Per poter prolungare alcune isoterme fino al lato zinco-stagno abbiamo ripreso col nostro termometro le curve di raffreddamento dialcune delle leghe di zinco è stagno già determinate da Gio-

litti e Levi-Malvano. Così pure abbiamo ripreso col nostro termometro il punto eutectico zinco stagno che risultò 198° invece di 190°.

La posizione delle tre curve eutectiche binarie fu dedotta con approssimazione dall'analisi termica e rettificata mediante osservazioni al microscopio, il quale permette di stabilire con sicurezza la cristallizzazione primaria dello zinco anche nelle miscele in cui avviene solo in piccolo grado, perchè in queste si osservano i cristalli lunghi e neri di quel metallo sparsi in mezzo alle masse di eutectico.

La posizione dell'eutectico ternario risulta dall'incontro delle due linee eutectiche binarie zinco-piombo e zinco-stagno; infatti la temperatura di separazione dell'eutectico binario discende fino alla sezione che sta immediatamente sopra al punto eutectico ternario e risale subito nella sezione successiva.

Anche la posizione dell'eutectico ternario fu rettificata mediante il microscopio, senza che però abbiamo ottenuto una lega tutta formata di eutectico ternario. In ogni modo crediamo che il punto segnato da noi, il quale corrisponde a una miscela contenente 5 parti di zinco, 24 di piombo e 71 di stagno, corrisponda con molta approssimazione al punto eutectico.

Nelle leghe solidificate si osservano anche ad occhio nudo due sorta di liquazioni; una consiste nella precipitazione al fondo del massello di una certa quantità di eutectico ternario, l'altra nella separazione in due strati delle leghe comprese nella lacuna di miscibilità, separazione che è difficile ad evitarsi anche con un vigoroso e assiduo rimescolamento perchè uno dei due strati contiene molto piombo e l'altro non ne contiene quasi per niente.

Le leghe che non contengono molto zinco ma che sono comprese nel campo in cui lo zinco cristallizza per primo, ripulite colle potée mostrano anche ad occhio nudo cristalli di zinco aghiformi sparsi regolarmente sulla superficie lucida; un attacco con acido nitrico diluito, e una successiva ripulitura per portar via la pellicola d'ossido che si forma. fa vedere nel campo del microscopio i cristalli di zinco in forma di grosse sbarre con molto rilievo e bordi irregolari. Questa conformazione è rappresentata nel fot. 2 in cui i cristalli di zinco sono sparsi in mezzo a masse nere di eutectico binario zinco-piombo e a masse più chiare di eutectico ternario.

Il fot. 1 mostra invece la sezione di una lega molto ricca in zinco, in cui i cristalli di questo metallo appaiono in forma di grosse masse tondeggianti tra le quali si vede un po' di eutectico ternario. Il fot. 3 mostra la cristallizzazione primaria del piombo in mezzo all'eutectico ternario, e il fot. 4 la cristallizzazione primaria dello stagno, il quale attaccato tanto con acido nitrico quanto con acido cloridrico compare in forma di masse chiare brillanti.

Il fot. 5 mostra la sezione di una lega posta sul limite fra il campo in cui cristallizza per primo lo zinco e il campo in cui cristallizza per primo lo stagno; vi si vedono masse oscure di eutectico binario zinco-stagno sparse in un fondo più chiaro di eutectico ternario.

Il fot. 6 rappresenta l'eutectico ternario puro, nel quale ad una struttura striata si accompagna e si frammischia una struttura granulosa; vi si distinguono nettamente i granuli chiari di stagno sparsi regolarmente fra i granuli neri di zinco e di piombo.

Ricerche sulla costituzione degli ottoni all'alluminio.

Nota di M. LEVI-MALVANO e M. MARANTONIO.

(*Giunta il 9 settembre 1911*).

Gli ottoni speciali cosidetti all'alluminio contengono dal 58 al 70 % di rame, dall'1 al 4 % di alluminio e il resto di zinco; poco si sa sulla loro costituzione, non essendo state pubblicate che alcune fotografie dal Guillet [1], il quale è partito da una lega di rame e zinco contenente 70 % del primo e vi ha introdotto dall'1 al 10 % di alluminio sostituendolo ad altrettanto zinco; la stessa cosa ha fatto per una lega al 60 % di rame, ed ha esaminato le sezioni delle leghe così preparate, volendone poi dedurre una sua legge di equivalenza fra il potere che avrebbe un certo tenore in zinco e quello che avrebbe un certo tenore in alluminio di produrre una data costituzione.

Noi ci siamo proposti di applicare i metodi termici e metallografici allo studio della costituzione di queste leghe ternarie di rame, zinco e alluminio, di cui sono già stati studiati i tre sistemi binari rame-zinco, rame-alluminio, e zinco-alluminio.

[1] Alliages métalliques, p. 681, 1906.

Non ci dilungheremo sul sistema rame-zinco che è ormai notissimo; ultimamente ha fatto un'ampia discussione di tutti i lavori su di esso fin qui pubblicati il Guertler [1]: se ancora esistono incertezze sopra alcune parti di questo diagramma, sopratutto sulle trasformazioni che avvengono nelle leghe solidificate, si può dire che sulla curva che rappresenta il principio della cristallizzazione sono oramai tutti d'accordo, specialmente nella parte che interessa gli ottoni industriali cioè fino al 60 % di zinco. Questa curva discende dal punto di fusione del rame a quello dello zinco, ed è composta di diversi rami, che corrispondono alla separazione di diverse sorta di cristalli misti di zinco e di rame. Le diverse serie di cristalli misti sono separate da lacune di miscibilità, i limiti delle quali non sono ancora determinati con precisione.

Il sistema rame-alluminio è stato studiato completamente da A. Gwier [2]; nel diagramma relativo la curva che rappresenta il principio della cristallizzazione mostra un massimo che corrisponde ad un composto di formula Cu^3Al, il quale insieme col rame dà due serie di cristalli misti separate da una lacuna.

Il sistema zinco-alluminio studiato dallo Shepherd [3] è molto semplice: i due metalli si depongono in due serie di cristalli misti con una larghissima lacuna di miscibilità; la curva che rappresenta il principio della cristallizzazione si compone di due rami che si incontrano in un punto eutectico.

Stando così le cose il sistema ternario rame-zinco-alluminio va diviso in altri due sistemi: uno comprende le leghe composte di rame, zinco e Cu^3Al, l'altro comprende le leghe composte di Cu^3Al, alluminio e zinco.

Gli ottoni speciali all'alluminio rientrano tutti nel primo sistema, ma per poter prevedere come debba procedere la cristallizzazione delle leghe in esso comprese occorre naturalmente conoscere il diagramma del sistema binario Cu^3Al-zinco. Noi abbiamo quindi cominciato collo studio di questo sistema binario, e poi abbiamo esplorato quelle parti del sistema ternario rame-zinco-Cu^3Al, che servono a stabilire la costituzione degli ottoni speciali all'alluminio.

(1) Metallographie, pag. 452, 1910.
(2) Zeits. f. an. ch. 57, p. 114, 1908.
(3) Journ. of phys. Ch. 9, p. 504, 1905.

Ricerche sperimentali.

Nelle nostre ricerche sperimentali abbiamo adoperato rame elettrolitico, zinco puro di Kahlbaum, e alluminio del più puro che si trovò in commercio, contenente piccole quantità di silicio e di ferro.

Per lo studio termico tanto delle leghe binarie Cu^3Al-zinco, quanto delle ternarie rame-Cu^3Al-zinco ci siamo serviti di due metodi, determinando la curva di raffreddamento o di una lega già preparata in antecedenza e analizzata, oppure di una miscela composta di una lega binaria di rame-zinco e di una lega binaria di rame-alluminio pure preparate prima e analizzate. Le quantità dell'una e dell'altra necessarie per ottenere la lega desiderata erano misurate sul diagramma triangolare, badando di scegliere una lega di rame e zinco che fondesse a una temperatura un poco superiore a quella di rame e alluminio, e ottenendo così il vantaggio di poter cominciare la curva di raffreddamento appena liquefatta la lega di rame e zinco, senza tenere in fusione un bagno contenente zinco, il quale si sarebbe naturalmente in parte volatilizzato. Colle precauzioni che esporremo appresso, riuscivamo, pesando ogni volta una miscela metallica di trenta grammi esatti, ad ottenere alla fine un massello perfettamente omogeneo e tutto metallico senza croste di ossidi, che pesava in genere gr. 29,7 e non mai meno di 29,5, evitando così di dover eseguire per ogni lega un'analisi lunga e scomoda. Del resto analizzammo qualcuno dei masselli così ottenuti, e i risultati trovati concordavano bene coi calcolati. In altri casi ripetemmo più volte la curva di raffreddamento di una stessa lega, preparandola di nuovo ogni volta, e le varie curve coincidevano perfettamente.

Nell'analisi delle leghe preparate prima per eseguire poi la curva separavamo il rame elettroliticamente, e nel liquido residuo determinavamo lo zinco come solfuro in soluzione acetica.

Per determinare la curva di raffreddamento ponevamo la miscela di pezzetti di metallo frantumati bene per facilitare la fusione in un piccolo crogiolo di porcellana non verniciata, e fondevamo in un piccolo forno elettrico a resistenza di filo di nichel. Le dimensioni del bicchieretto di porcellana interno del forno erano tali da contenere appena il crogiolo, la sua apertura era chiusa

da un grosso tappo d'amianto, e la miscela metallica dentro il crogiolo ricoperta da una forte quantità di polvere di carbone.

Durante tutta la fusione e il successivo raffreddamento facevamo passare dentro il forno una corrente di anidride carbonica secca, e la pinza termo-elettrica a platino-platino rodio era del calibro di mm. 0,2, tale da essere contenuta esattamente insieme col capillare che proteggeva uno dei fili dentro una cannuccia di porcellana. Tutte queste precauzioni prendevamo per escludere quanto più era possibile ogni contatto del metallo con l'aria; infatti come già dicemmo i masselli riuscivano di eccellente metallo senza pellicole di ossido di alluminio, e non si osservava che raramente qualche fiocco di ossido di zinco deposto sulle pareti interne del forno. La lega fusa era agitata accuratamente colla cannuccia di porcellana prima di incominciare la curva di raffreddamento. Le estremità libere della pinza erano immerse nel ghiaccio e collegate con un galvanometro Siemens munito di rullo registratore, su cui le temperature venivano segnate con un punto ogni dodici secondi. Eseguita la curva di raffreddamento rifondevamo per estrarre la cannuccia, badando di oltrepassare appena il punto di fusione della lega, e il massello lasciato raffreddare lentamente nel forno sino a temperatura ordinaria serviva poi per le ricerche micrografiche.

Il sistema binario Cu^3Al — zinco.

I dati ricavati dalle curve di raffreddamento sono riportati nella seguente tabella in cui abbiamo segnato nella quarta e nella quinta colonna le piccole quantità di rame o di alluminio che risultarono esistenti nella lega per errore dovuto alla misura delle quantità occorrenti delle leghe binarie di rame-zinco e di rame-alluminio eseguita col compasso sul diagramma triangolare. Queste quantità sono tuttavia così piccole che non impediscono il collocamento delle rispettive leghe nel sistema binario perchè nel diagramma triangolare che comprende tutto il sistema rame-zinco-alluminio i punti che le rappresentano si trovano a distanze minime dalla retta che rappresenta il sistema binario Cu^3Al — zinco.

N.	Cu³Al	Zn	Cu	Al	Principio della cristallizzazione	Fine della cristallizzazione	Punti di trasformazione	Sviluppi di calore allo stato solido
1	100	0	—	—	1020°	1020°	—	—
2	88.7	9.7	1,6	—	1000	980	—	—
3	86.28	13.3	0.42	—	970	960	—	—
4	75.7	24 0	—	0,3	930	900	—	—
5	64.5	34,0	1,5	—	910	–	—	—
6	57.9	41.5	—	0.6	860	—	–	—
7	53.31	46.3	—	0,39	850	—	—	—
8	50,2	49,3	—	0 5	840	—	—	—
9	46,0	53.7	—	0,3	815	—	—	490°
10	44.0	55.7	—	0,3	800	—	—	510
11	39,1	60,70	—	0.2	770	—	—	560
12	34,9	64.7	–	0,4	745	—	570°	—
13	29,4	70.6	—	—	710	—	570	—
14	24,3	75,7	—	—	650	—	570	—
15	18,0	82,0	—	—	590	—	570	360
16	14,03	85.71	—	0.26	550	—	—	360
17	9.93	90 0	—	0,07	510	—	—	390
18	4,59	95,3	—	0.11	460	—	—	410
19	0	100	—	—	420	420	—	—

Nella sesta colonna della tabella abbiamo segnato le temperature corrispondenti al principio della solidificazione che compaiono in tutte le curve di raffreddamento sotto forma di un gomito brusco e molto spiccato. I dati di questa colonna sono riportati nel diagramma della fig. 1, in cui la curva AB unisce i punti che li rappresentano. Come si vede la temperatura discende dal punto di solidificazione di Cu^3Al fino a quello dello zinco, e la curva AB è composta di quattro rami, raccordati da tre punti di trasformazione C, D ed E, due dei quali compaiono nella curva come due gomiti, mentre l'esistenza del terzo è rivelata da un'arresto segnato nell'ottava colonna della tabella.

Nella settima colonna della tabella abbiamo segnato quei pochi dati che dalle curve di raffreddamento abbiamo potuto ottenere sulla fine della cristallizzazione; questa che nelle leghe più ricche in Cu^3Al è segnata da una deviazione brusca nell'andamento della curva si vede sempre meno nelle leghe successive finchè sparisce affatto.

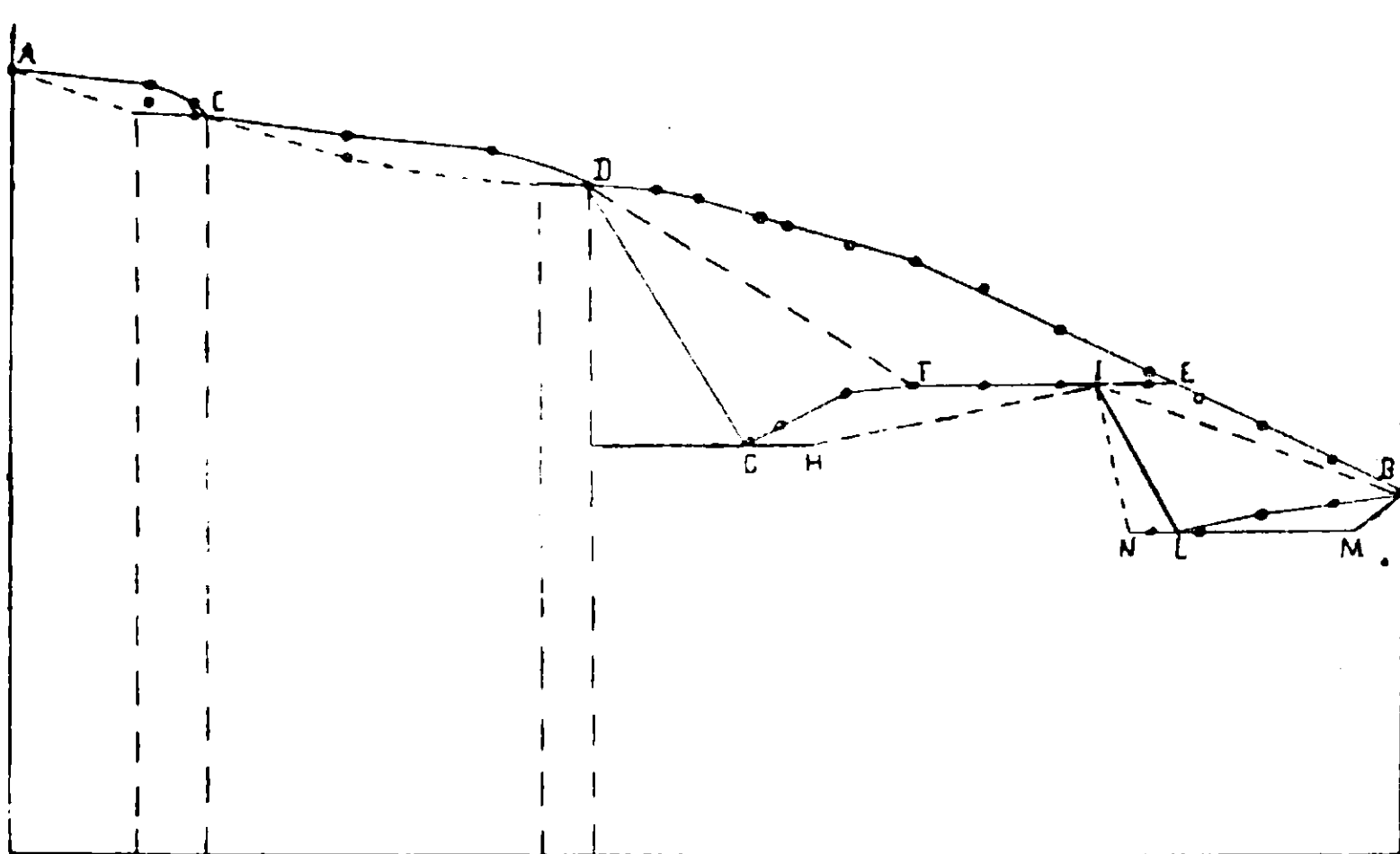



FIG. 1.

Dai due punti di trasformazione C e D partono nel diagramma due tratti di retta che rappresentano due lacune di miscibilità allo stato solido, le quali furono stabilite col microscopio. Infatti la lega n. 2 attaccata con soluzione di ossido di rame ammoniacale durante 15" mostra due costituenti: uno è formato di grandi cristalli giallo-chiari a bordi frastagliati, l'altro è un fondo bruno purpureo. La stessa lega ricotta a 700° per 15 ore non muta aspetto nè i cristalli chiari diminuiscono (fot. I. D = 160).

La lega n. 3 mostra gli stessi due elementi della precedente, ma il costituente chiaro è molto più abbondante e formato di cristalli tondeggianti regolarmente distribuiti sul fondo bruno; sottoposta allo stesso trattamento termico della precedente non muta aspetto (fot. 2. D = 160). Si tratta dunque di due sorta di cristalli misti di cui quella che appare in forma di cristalli chiari è più ricca in zinco e l'altra è più ricca in rame.

Le leghe n. 4, 5, e 6, ripulite dopo il raffreddamento nel forno e attaccate come sopra, mostrano una costituzione diversa da quella

dei n. 2 e 3, e composta di due elementi, ma nel n. 6 ricotto per 24 ore a 700° l'eterogeneità persiste, mentre il n. 4 diventa perfettamente omogeneo e il n. 5 mostra solo più minime quantità di un secondo elemento. Il fot. 3 (D = 300) mostra la lega n. 4 attaccata per parecchi minuti con soluzione di ossido di rame ammoniacale; la sezione compare al microscopio come un tessuto di poligoni a contorno geometrico di colore giallo purpureo.

Il fot. 4 (D = 160) mostra la sezione n. 5 che sopra un fondo reticolato a maglie finemente punteggiate e contorni nettissimi mostra una piccola striscia di cristallini più chiari.

Il n. 6 non fu potuto fotografare perchè il massello era tutto bucherellato.

Non abbiamo stabilito il decorso delle due lacune di miscibilità fino a temperatura ordinaria, e le abbiamo segnate nel diagramma con due verticali tratteggiate.

I n. 7, 8, 9 e 10 preparati come al solito, prima di essere sottoposti a ricottura hanno una costituzione analoga, formata di tre elementi: un fondo bruno su cui spiccano numerosi cristallini chiari prismatici, e sparse qua e là grandi isole di un elemento giallo vivo di struttura granulosa. Il fatto che i margini di queste isole sono tutti orlati di una striscia dei cristallini chiari, e che spesso l'interno delle isole stesse mostra degli strappi in cui si ritrovano i cristallini col fondo bruno faceva pensare che esse fossero costituite da una fase instabile a temperature basse.

Questa diagnosi è confermata dalla ricottura la quale riduce la grossezza delle isole aumentando invece l'area occupata dai cristallini e dal fondo bruno; prolungando la ricottura le isole si frantumano in strie gialle intersecate da striscie di cristallini; dopo trenta ore l'elemento giallo granuloso è scomparso completamente. Per ottenere questo risultato occorre ricuocere a 600°; una temperatura di 450° lascia l'elemento giallo intatto.

Il fot. 5 (D = 160) mostra i tre elementi; il fot. 6 (D = 280) mostra la sezione della lega n. 8 completamente ricotta; il fot. 7 (D = 160) mostra la sezione n. 9 in cui l'elemento giallo è regolarmente distribuito in masse di varia forma fittamente orlate di cristallini, con piccoli spazi intermedi di fondo bruno. La struttura di questo fondo si vede bene nel fot. 6 ed è nettamente eutectica, composta di lunghe strie più chiare intersecate da altre più scure.

Per tutti questi fatti noi ammettiamo che lungo il ramo di curva DE si separi una soluzione solida la quale si decompone in seguito lungo le due curve DG ed FG che si incontrano in un punto eutectico. Noi non abbiamo determinato con precisione la posizione di questo punto eutectico, e l'abbiamo collocato all'estremità della curva FG che viene rivelata con molta regolarità dall'analisi termica. Abbiamo tracciato la curva DG congiungendo il punto eutectico al punto che rappresenta il principio della cristallizzazione della lega n. 6 la quale dopo la ricottura mostra già qua e là alcuni cristallini. Questi che si separano dalle leghe completamente solidificate lungo la curva DG possono essere o una soluzione solida di rame e zinco oppure anche un composto di formula Cu^3AlZn^2 che conterrebbe il 37,4 % di zinco; il punto D sarebbe in questo caso il punto di fusione parziale (o anche totale) del composto. e questa ipotesi è resa verosimile dalla forma caratteristica dei cristallini, ma noi non abbiamo approfondito questa questione che non interessava troppo il nostro argomento.

Lungo la curva FG si separa una soluzione solida; infatti la lega N. 11 che dopo il raffreddamento mostra una eterogeneità di costituzione (fot. 8, D = 280) ricotta alcune ore a 450° diventa perfettamente omogenea e mostra una struttura a grossi granuli costituiti da un nucleo scuro circondato da un orlo più chiaro (fot. 9, D = 280). Anche le leghe N. 12, 13 e 14 ricotte hanno una struttura omogenea granulare analoga a quella del N. 11 ; abbiamo mostrato questo fatto nel diagramma tracciando la linea HI tratteggiata.

Il punto E è un punto di trasformazione ed è rivelato da un arresto sensibilissimo nelle curve di raffreddamento delle leghe N. 12, 13, 14 e 15 alla temperatura rigorosamente costante di 570°. I punti che rappresentano questo arresto nel diagramma sono riuniti dalla retta EF che rappresenta un equilibrio invariante e che si prolunga nella curva FG la quale rappresenta un equilibrio monovariante. Abbiamo segnato a tratti la curva DF che non è rivelata dalla curva di raffreddamento e che deve rappresentare la composizione dei cristalli misti che si separano lungo la DE.

Lungo il ramo EB si separa una soluzione solida la quale non è stabile a temperature più basse; questo fatto è rivelato dalle curve di raffreddamento delle leghe, 15, 16, 17 e 18 di cui le

prime due mostrano un piccolo arresto a 360°, che nelle due successive si trasforma in lungo intervallo molto marcato con temperatura iniziale crescente.

Le sezioni N. 15, 16, 17 e 18 attaccate con soluzione di cloruro ferrico contenente un poco di acido cloridrico mostrano dei grandi cristalli chiari splendenti di forma tondeggiante sparsi sopra un fondo giallo; per ricottura a 400° la costituzione non cambia, i cristalli s'ingrandiscono ed il fondo acquista una struttura eutectica. I grandi cristalli chiari non possono essere zinco puro perchè questo attaccato con acido cloridrico si mostrerebbe in cristalli oscuri come fa in altre sue leghe; debbono quindi essere una soluzione solida molto ricca in zinco.

In conseguenza noi abbiamo ammesso che il punto L sia un punto eutectico, che lungo la curva BL le leghe completamente solidificate separino cristalli misti la cui composizione è rappresentata dalla tratteggiata BM. Lungo la IL si separa pure una soluzione solida; la retta eutectica è stata prolungata da M fino ad N perchè tutte le leghe 15, 16, 17 e 18 mostrano la stessa costituzione con grandi cristalli e fondo eutectico. Il fot. 10 (D = 160) mostra la lega N. 16 ricotta, il fot. 11 (D = 160) mostra la lega 18 non ricotta.

Il sistema ternario rame — Cu^3Al — zinco.

Come abbiamo visto, nel diagramma binario rame-zinco la temperatura di solidificazione discende gradatamente dal rame allo zinco, e nel diagramma binario Cu^3Al — zinco da quello a questo; nel diagramma rame — Cu^3Al invece la curva che rappresenta il principio della cristallizzazione presenta un minimo e quindi nel sistema ternario la superficie che rappresenta il principio della cristallizzazione deve scendere gradatamente e continuamente dai due vertici del rame e del Cu^3Al fino al vertice dello zinco, presentando però per un certo tratto una linea di minimo.

Il carattere essenziale del nostro sistema ternario ha origine nei sistemi binari da cui deriva, i quali tutti sono composti di parecchie serie di soluzioni solide separate da lacune di miscibilità. Queste debbono riprodursi tutte quante nel sistema ternario, che sarà composto di diverse sorta di cristalli misti ternari. Nei diagrammi binari le lacune di miscibilità allo stato solido sono rap-

presentate da tratti di rette; partendo da questi si prolungano nel diagramma triangolare ternario delle aree in forma di lingue: le curve che limitano queste aree sono il luogo delle coppie di punti coniugati che rappresentano due soluzioni solide ternarie le quali stanno in equilibrio con un liquido pure ternario e che si trasformano l'una nell'altra col variare della temperatura.

La forma e l'estensione delle aree vanno stabilite sperimentalmente e secondo la teoria (¹) si dovrebbe ricavare dall'analisi termica. In pratica nel caso nostro l'analisi termica non ci ha permesso di stabilire altro che la superficie che rappresenta il principio della cristallizzazione, ma non ci ha detto quasi nulla sulla forma della superficie che rappresenta la fine della cristallizzazione e a cui appartengono le lacune di miscibilità.

Per quanto riguarda la struttura delle leghe la teoria che prevede i fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari dice che le leghe rappresentate da punti giacenti nell'interno di una lacuna di miscibilità debbono essere costituite da due sorta di cristalli misti ternari saturi, che quelle rappresentate da punti giacenti su ciascuno dei due rami della curva limite della lacuna i quali s'incontrano in un punto critico debbono essere costituite da una sola delle due specie di cristalli misti ternari saturi, e che le leghe rappresentate da punti giacenti fuori della lacuna debbono essere costituite da una sola specie di cristalli misti ternari non saturi. L'esame microscopico ci ha infatti servito a stabilire con sufficiente approssimazione i limiti delle lacune che abbiamo esaminato.

Qui appresso abbiamo raccolto in una tabella i dati ricavati dalle curve di raffreddamento.

(¹) Vogel, Ueber das ternäre System Eisen-Kupfer-Nickel. Zeits. f. an. Ch. *67*, pag. 1, 1910.

Numero	Cu	Zn	Cu^3Al	Principio della cristallizzazione	Fine della cristallizzazione
20	55,90	14,30	29,80	980°	940°
21	52,90	17.30	29,80	963	925
22	52,55	17,65	29,80	958	920
23	48,90	21,30	29,80	940	910
24	44,90	25.30	29,80	930	910
25	42,55	27,65	29,80	930	910
26	41.20	29,0	29,80	920	890
27	39,40	30,80	29,80	920	890
28	37,90	32,30	29,80	920	890
29	36,20	34,0	29,80	920	890
30	33,90	36,30	29.80	910	880
31	31,90	38,30	29,80	850	800
32	34,50	14,7	50,80	960	940
33	36,48	55,70	7,82	835	810
34	30,59	48,30	21,11	860	840
35	28,68	46,30	25,02	860	840
36	22,78	39,60	33,62	900	870
37	20.44	30,30	49,26	930	900
38	15,84	21,60	62.50	960	940
39	21,30	44,70	34,0	—	—
40	49,01	29,10	21.89	930	900
41	45,01	34,39	20,50	920	890
42	42,55	10,35	47,10	980	940
43	40,67	18.30	41,20	950	900
44	27,32	29.78	42,90	930	880
45	33,98	34,42	31,60	910	860
46	15.54	34,06	50,40	890	—
47	31,50	33,0	35,50	—	—
48	30.00	27,00	43,00	—	—

Le leghe N. 39, 47 e 48 sono state preparate per l'esame microscopico senza prenderne la curva di raffreddamento.

Il principio della cristallizzazione si mostrò in tutte le curve sotto forma di un considerevole sviluppo di calore, e anche la fine della cristallizzazione si vedeva sempre nettamente, ma gli altri sviluppi di calore che avrebbero dovuto accompagnare e segnare il passaggio della lega durante la cristallizzazione attraverso la lacuna 'i miscibilità non si notarono affatto.

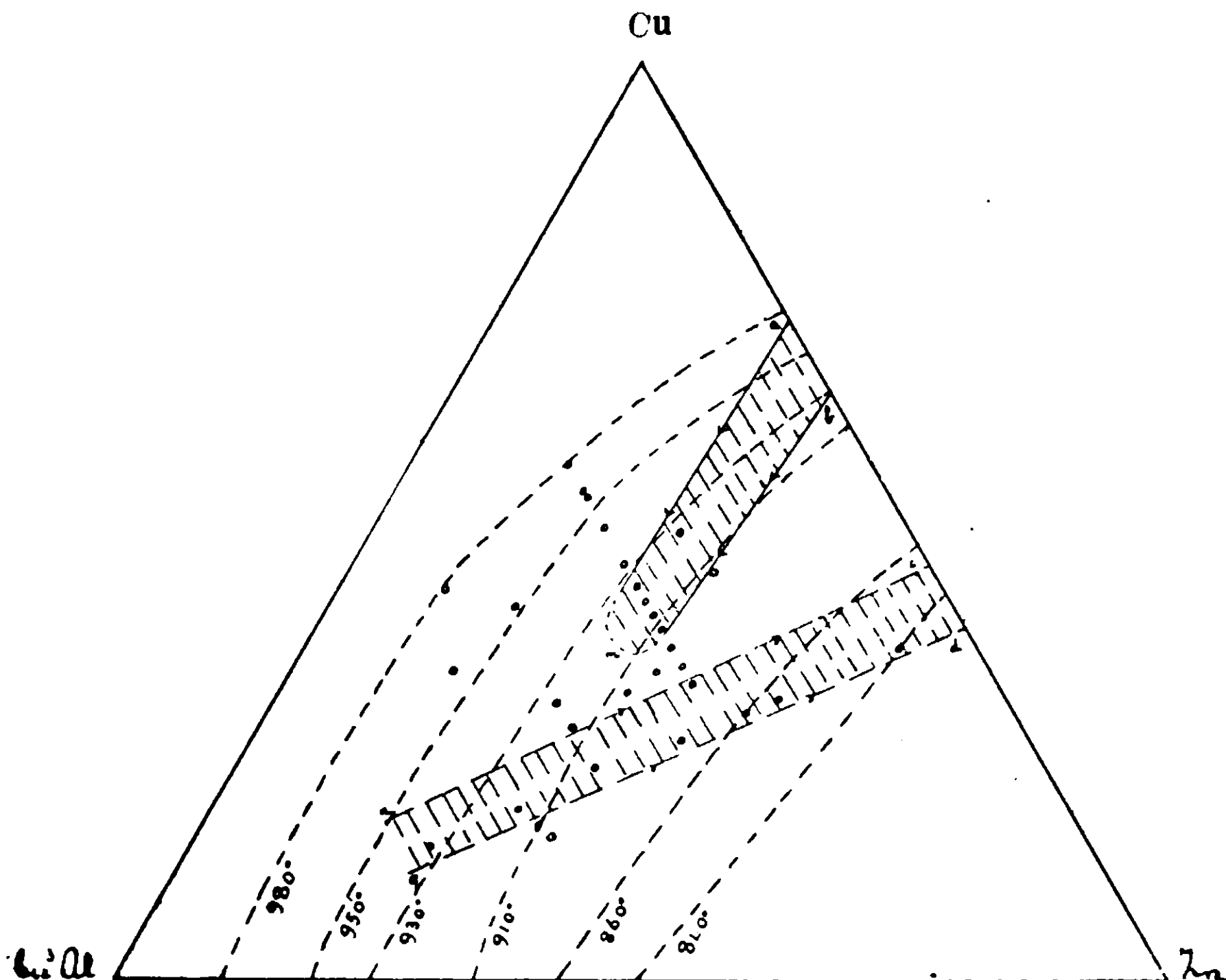



Fig. 2.

I dati raccolti nella quinta colonna della tabella ci servirono per tracciare nel diagramma triangolare della fig. 2 le proiezioni della isoterme che rappresentano il principio della cristallizzazione in forma di curve tratteggiate, e il loro decorso mostra che la superficie relativa discende regolarmente dai vertici del rame e del Cu^3Al al vertice dello zinco.

Le leghe esaminate sono quasi tutte disposte lungo due sezioni del diagramma ternario: la proiezione di una di queste è

rappresentata nel triangolo da una retta parallela al lato rame-zinco, e comprende gli ottoni più propriamente industriali che contengono circa il 4 % di alluminio e che formavano l'oggetto principale del nostro studio. L'altra sezione è una diagonale che partendo dal vertice del Cu^3Al traversa il triangolo raggiungendo quel punto del lato rame-zinco che corrisponde ad una lega contenente 60 atomi per cento di zinco e che dai vari studi fin qui pubblicati su questo sistema binario si poteva sospettare che rappresentasse un vero composto di rame e zinco di formula Cu^2Zn^3.

Abbiamo voluto esaminare alcune leghe lungo questa retta per vedere se non comparissero fenomeni che facessero pensare all'esistenza di un sistema binario Cu^3Al — Cu^2Zn^3, il quale a sua volta ci avrebbe obbligati a tener conto di un sistema ternario Cu — Cu^3Al — Cu^2Zn^3. L'esperienza ha mostrato che nulla di simile si verifica, e lo studio di questa sezione ci ha servito invece per stabilire approssimativamente l'andamento di una delle due lacune di miscibilità che abbiamo esaminato.

Noi non abbiamo studiato completamente il sistema ternario rame — Cu^3Al — zinco, perchè avremmo dovuto determinare i limiti di tutte le numerose lacune che esso presenta e che non interessavano il nostro argomento; ci siamo limitati a determinare i limiti della lacuna segnata nel triangolo della fig. 2 con le lettere amb. e l'andamento della lacuna segnata colle lettere cnqd. La prima comprende gli ottoni speciali più usati industrialmente, la seconda comprende leghe più difficili a lavorarsi ma che pure trovano qualche applicazione.

Riferiamo qui appresso i risultati dell'esame microscopico.

La lega N. 20 attaccata con soluzione di ossido di rame ammoniacale mostra un fondo uniforme giallo chiaro con isole brune di forma irregolare a contorni sfrangiati e poco netti, di dimensioni varie, sparse qua e là irregolarmente sul fondo; con forte ingrandimento le isole mostrano nuclei più chiari frammischiati e aderenti ad altri nuclei bruni, e il fondo appare formato di granuli irregolari.

La lega n. 21 rassomiglia perfettamente al n. 20, ma le isole sono più numerose; così i nn. 22 e 23. Il fot. 12 (D=160) mostra questa costituzione la quale pare risultare di tre elementi: il fondo sarebbe costituito da cristalli misti ternari non saturi i quali, per

i soliti fenomeni di ritardo nel reagire fra di essi avrebbero permesso al liquido di raggiungere la composizione della curva che limita la lacuna di miscibilità; qui il liquido avrebbe separato cristalli misti ternari saturi di color bruno, che reagendo col liquido si sarebbero in parte trasformati in un'altra sorta di cristalli misti ternari saturi di colore chiaro più ricchi in zinco. Le isole quindi sarebbero formate di queste due sorta di cristalli saturi frammischiate; esse hanno infatti l'aspetto di gocciole di liquido rimaste sparse qua e là nella massa metallica già solidificata e cristallizzate poi in seguito.

Il numero 24 è costituito da grandi masse allungate chiare separate da piccole striscie di un costituente più oscuro; il diametro di queste masse che hanno l'aspetto di stratificazioni è molto variabile (fot. 13 D=160). Questa costituzione è analoga a quella delle leghe precedenti ma, poichè la lega n. 24 è situata molto vicino al limite della lacuna di miscibilità l'elemento bruno è più abbondante e costituisce degli strati regolarmente disposti fra gli strati chiari di cristalli misti ternari non saturi.

Le leghe nn. 20, 21, 22, 23 e 24 ricotte durante 15 ore a 800° acquistano una struttura identica fra di loro e che differisce assolutamente dalla struttura che avevano prima della ricottura. Le sezioni appaiono al microscopio costituite di grandi cristalli a spigoli netti di forma geometrica regolare, prismatici o tabulari, alcune faccie dei quali sono più fortemente illuminate, altre più oscure; queste faccie mostrano una struttura granulare e i granuli sono disposti in strie (fot. 14 D=160). Tutte queste leghe dopo avere raggiunto uno stato di equilibrio hanno una struttura omogenea, sono dunque fuori della lacuna di miscibilità.

Invece le leghe nn. 25, 26, 27 e 28 tanto prima quanto dopo una prolungata ricottura mostrano sempre una struttura analoga formata di due costituenti molto diversi l'una dall'altro; uno è formato di cristalli allungati più o meno grandi di colore giallo chiarissimo brillante, finemente striati e sparsi regolarmente nel secondo elemento che è costituito da una granulazione di colore bruno purpureo. L'elemento chiaro diviene più abbondante nelle leghe più vicine alla curva che limita la lacuna dalla parte che sta verso il vertice dello zinco, quindi i cristalli sono soluzioni solide ternarie sature più ricche in zinco. Il fot. 15 (D=160) mostra la lega

n. 25 attaccata per 45" con soluzione di cloruro ferrico; il fot. 16 (D=160) mostra la lega n. 26 attaccata profondamente con soluzione di ossido di rame amoniacale, mentre con un attacco leggero di cloruro ferrico anche il n. 26 mostra la stessa costituzione del numero 25.

Il fot. 17 (D=160) mostra il n. 27; pubblichiamo questa fotografia anche per mostrare il fenomeno che si ripete spesso in queste leghe e che consiste in una differente orientazione, distribuzione e grandezza dei cristalli chiari in due zone contigue del campo del microscopio che rappresentano in realtà due punti vicinissimi della sezione.

Le leghe nn. 29 e 30 con una breve ricottura acquistano subito una costituzione omogenea quindi sono già fuori delle lacune di miscibilità. Invece la lega n. 31 appartenente alla stessa sezione delle precedenti è di nuovo eterogenea, quindi entra nella successiva lacuna. Nello stesso modo abbiamo esaminato le altre leghe che stanno intorno a queste di cui abbiamo parlato; era interessante vedere se la lacuna che, come appare dalla fig. 2, si protende verso la lacuna successiva, venisse a confluire con questa. Perció abbiamo preparato le leghe n. 45 47 e 44 le quali sono invece tutte omogenee e formano così una zona che separa le due lacune. Non pubblichiamo nessuna fotografia di queste leghe omogenee formate di granulazioni o di poligoni simili a quelli del fot. 3. Abbiamo tracciata tratteggiata la porzione della curva limite della lacuna intorno al punto m, perchè non abbiamo stabilito se quello sia il vero limite inferiore della lacuna o se questa si prolunghi ancora di poco. Certamente non si prolunga oltre il punto che rappresenta la lega n. 48 la quale è tutto omogenea.

Le leghe n. 33, 34, 35, 36, 37. 38 e 39 tutte quante prima e dopo la ricottura sono formate di due elementi diversi da quelli che si trovano nelle leghe che abbiamo descritte fin qui. Le sezioni attaccate con soluzione di cloruro ferrico mostrano al microscopio dei cristalli azzurri allungati o tondeggianti sparsi in un fondo roseo. Il fot. 18 (D=160) mostra questa costituzione. Giovandoci di queste osservazioni abbiamo tracciato tratteggiate due linee cn e dq che mostrano il probabile andamento di questa lacuna, il quale lascia supporre che essa possa finire per confluire colla lacuna ori-

ginata da quella binaria che nel diagramma Cu^3Al-zinco della fig. 1 si raccorda col punto C.

La cristallizzazione delle leghe rappresentate da punti giacenti nell'interno della lacuna amb produce ad un certo punto delle coppie di cristalli misti ternari saturi le cui composizioni coll'abbassarsi della temperatura scendono lungo i due rami am e bm, come indicano le freccie nella fig. 2, e cioè allontanandosi dal lato rame-zinco. Invece la cristallizzazione delle leghe giacenti nell'interno della lacuna cnqd produce delle coppie di cristalli misti ternari saturi i quali coll'abbassarsi della temperatura variano nel senso indicato dalle freccie e cioè si avvicinano al lato rame-zinco.

Proseguiamo queste ricerche proponendoci di studiare i rapporti fra la costituzione delle leghe qui descritte e le loro proprietà, specialmente la tenacità e la resistenza agli agenti corrosivi che le rendono preziose per le costruzioni navali.

Roma, Istit. di Chim. Generale della R. Università.

Ricerche sulla costituzione dei bronzi fosforosi

Nota di M. LEVI-MALVANO e F. S. OROFINO.

(Giunta il 9 settembre 1911).

Sono state pubblicate parecchie microfotografie di bronzi contenenti piccole quantità di fosforo, senza che alcuno abbia intrapreso lo studio sistematico della loro costituzione. Per le larghe applicazioni che queste leghe trovano in vari rami dell'industria meccanica e chimica abbiamo creduto opportuno eseguire per quanto ci era possibile esaurientemente il loro studio giovandoci dell'analisi termica e del microscopio.

Già Heyn e Bauer [1] hanno studiato il sistema binario rame-fosforo, stabilendo l'esistenza di un composto di formula Cu^3P contenente 14,7 °/₀ di fosforo; il sistema rame-stagno è stato studiato a parecchie riprese e ultimamente fu trattato a fondo da Giolitti e Tavanti [2]; anche questo diagramma è diviso in due da un composto di formula Cu^3Sn contenente il 38,34 °/₀ di stagno. Quindi il

(1) Zeits. f. an. Ch. 52. p. 129. 1907.
(2) Gazz. Chim. It. 33. B. p. 209. 1908.

compito nostro si limitò all'investigazione teorica e sperimentale del sistema ternario Cu-Cu^3P-Cu^3Sn, dopo uno studio succinto del sistema binario Cu^3P-Cu^3Sn.

Per le nostre ricerche sperimentali abbiamo adoperato rame elettrolitico, stagno purissimo di Merck e una lega di rame e fosforo fornitaci dalla casa De Haën, la cui analisi ci fornì una volta 10,8 % di fosforo e un'altra volta 11,2.

Preparammo da principio alcune legbe contenenti rame, stagno e rame tosforoso in quantità esattamente pesate in un crogiuolo di terra dentro un forno a gas Perrot, ricoprendo le miscele metalliche con una forte quantità di polvere di carbone. Quando la lega era completamente liquida estraevamo il crogiolo dal forno e dopo avere agitato con una canna di porcellana colavamo in lingottiera.

L'analisi di queste leghe dimostrò che durante la fusione non si perdeva la minima quantità di fosforo, contrariamente a quanto avviene nella preparazione industriale dei bronzi fosforosi, evidentemente perchè nella lavorazione in grande non si possono osservare le stesse precauzioni del laboratorio.

Per l'analisi adoperavamo la tornitura dei lingotti, la quale oltre il vantaggio di un un buon campionamento presentava anche quello di sciogliersi facilmente in acido nitrico; l'acido fosforico era determinato con mistura magnesiaca, dopo averlo separato dall'acido metas'annico mediante riduzione di questo con cianuro di potassio.

I risultati delle analisi sono raccolti nella seguente tabella in cui abbiamo segnato accanto alle quantità di fosforo calcolate le quantità trovate.

Numero	Quantità di fosforo % Calcolato	Trovato	OSSERVAZIONI
1	0,5550	0,5951	Le leghe venivano preparate di 300 grammi per volta, e l'esattezza della pesata del rame fosforoso si spingeva solo fino al centigrammo.
2	0,5500	0,5229	
»	»	0,5275	
3	0,5550	0,5976	
»	»	0,6148	
4	1,1000	1,0420	
»	»	0,9340	
5	1,1000	1,1200	
»	»	1,0150	
6	1,1000	1.1170	
»	»	1,0510	

Per vedere se una rifusione della lega preparata nel modo che abbiamo detto di sopra provocava una perdita di fosforo abbiamo rimesso nel forno e rifuso con le stesse precauzioni la lega n. 2 spegnendo il forno appena liquefatta la lega ; la quale naturalmente fondeva ora a temperatura molto più bassa di quel che non fondesse la miscela che conteneva del rame libero.

Dopo avere agitato lasciammo raffreddare lentamente il massello e ne analizzammo un poco di limatura ottenuta segandolo per metà dall'alto al basso: il contenuto in fosforo fu 0,5815.

Ottenuti questi risultati noi che avevamo cominciato con l'intenzione di esaminare semplicemente alcune leghe contenenti 0,5 ad 1 % in fosforo risolvemmo di fare l'analisi termica di tutto il sistema ternario Cu Cu^3Sn-Cu^3P preparando le leghe con una pesata esatta ma senza analizzarle dopo, perchè l'analisi avrebbe portato un grande spreco di tempo. Del resto alcune leghe preparate in doppio diedero curve di raffreddamento perfettamente identiche.

Per ogni esperienza pesavamo dunque esattamente il rame, lo stagno e il rame fosforoso ridotti in pezzettini. La miscela era fusa in un crogiolo di terra dentro un fornello elettrico a resistenza di

filo di nichel; la bocca del forno era chiusa da un grosso tappo di amianto, la miscela metallica dentro il crogiolo ricoperta da una forte quantità di polvere di carbone e il volume d'aria nell'interno del forno ridotto così ai minimi termini.

La pinza termoelettrica a platino-platino rodio era contenuta dentro una cannuccia di quarzo, le sue estremità libere immerse nel ghiaccio e collegate con un galvanometro di Siemens munito di rullo registratore delle temperature. Dopo aver fuso la miscela agitavamo accuratamente con la canna di quarzo, lasciavamo raffreddare fino a circa 300° e quindi rifondevamo badando di non oltrepassare di molto in questa operazione il punto di fusione della lega che poteva essere anche molto basso. Dopo avere estratta la canna di quarzo lasciavamo raffreddare lentamente la lega dentro il forno fino a temperatura ordinaria.

Per ogni esperienza abbiamo adoperato cento grammi di miscela metallica.

Il sistema binario Cu^3P-Cu^3Sn.

I risultati dell'analisi termica sono raccolti nella seguente tabella:

Numero	Cu^3P	Cu^3Sn	Principio della cristallizzazione	Arresto
17	68,65	31.35	870°	650°
18	60,00	40,00	830	650
19	40.00	60,00	740	650
20	20,00	80,00	—	650
21	10,00	90,00	690	640
22	5,00	95.00	700	645
23	1,00	99.00	710	645

Le curve di raffreddamento presentano tutte quante un primo tratto uniforme, quindi un gomito al quale segue un'altro tratto regolare, poi un arresto e in ultimo proseguono regolarmente senza alcun'altra particolarità. I gomiti corrispondono alle temperature

che abbiamo riportato nella quarta colonna della tabella e nel diagramma della fig. 1.

In questo il punto *A* rappresenta la temperatura di solidificazione del composto Cu^3Sn, che mediante una curva di raffreddamento stabilimmo a 710°. Giolitti e Tavanti l'avevano trovata di 725°; così pure avevano stabilito la temperatura di trasformazione del composto Cu^3Sn a 659°, noi invece la trovammo a 630°.

Il punto *B* rappresenta la temperatura di solidificazione dei composto Cu^3P ohe noi non abbiamo rideterminata e che secondo Heyn e Bauer sta a 1020°.

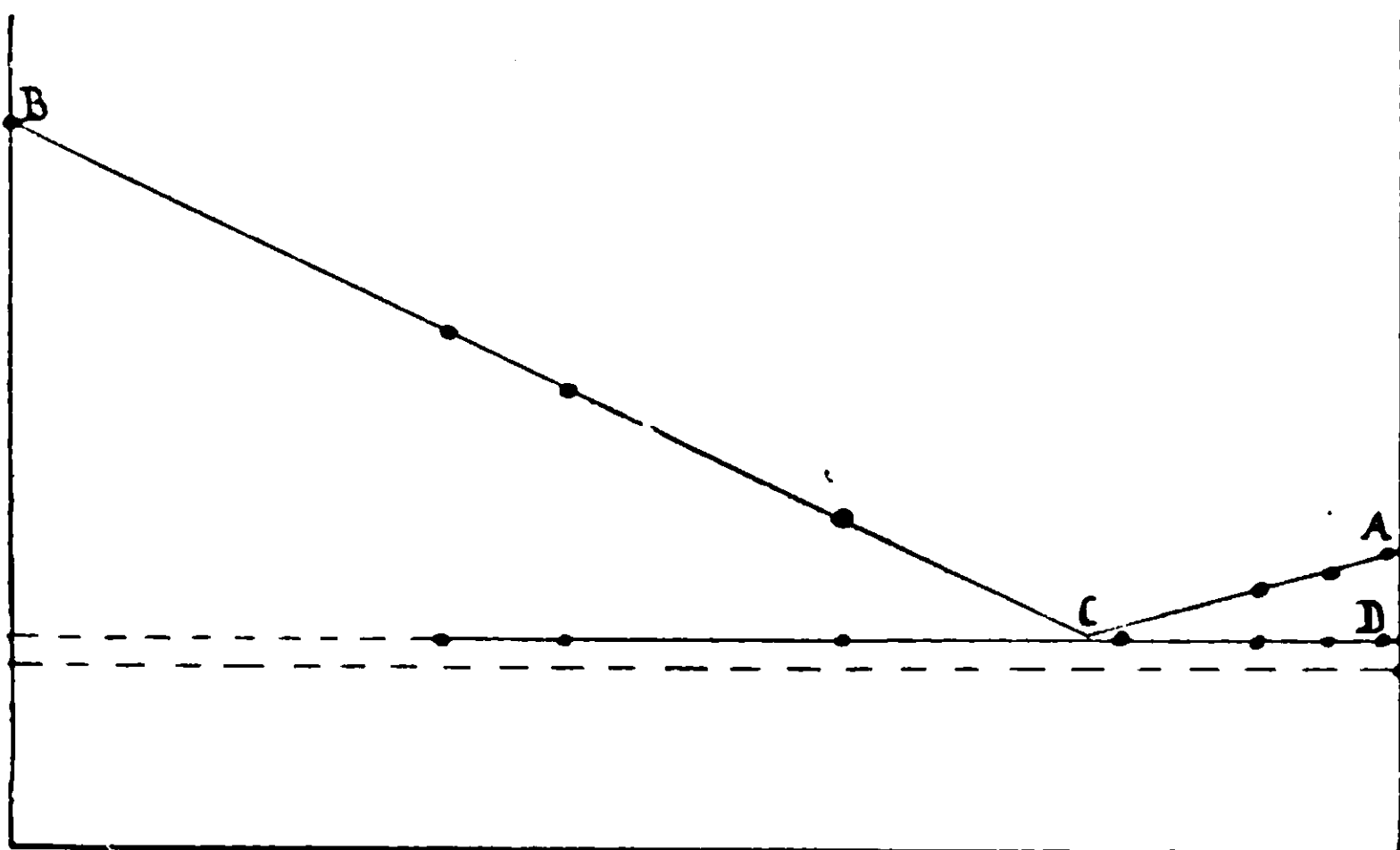



FIG. 1.

La temperatura corrispondente al gomito nelle curve di raffreddamento discende regolarmente dal punto *A* fino al punto *C* e risale quindi fino al punto *B*. Non abbiamo potuto tracciare sperimentalmente l' ultimo tratto del ramo *CB* perchè disponevamo solamente di una lega rame-fosforo contenente l'11 % di fosforo, e quindi la miscela più ricca in Cu^3P che abbiamo potuto preparare ne conteneva il 68,65 %.

Nelle curve di raffreddamento l'arresto che incomincia sempre regolarmente e nettamente con una deviazione brusca della curva a 650° seguita da un tratto di retta sempre a 650° non termina immediatamente dopo, ma si prolunga in un intervallo fino a 630° e a questa temperatura si mantiene per un piccolo tratto dopo il quale la curva devia di nuovo bruscamente.

Per conseguenza non si riesce a far distinzione fra l'arresto eutectico e l'arresto dovuto alla trasformazione di Cu^3Sn per la poca differenza delle due temperature, e l'uno si prolunga nell'altro; così non abbiamo potuto stabilire la durata esatta dell'arresto eutectico a 650°; nè provare in questo modo la composizione della miscela eutectica che dovrebbe dare la durata massima. La curva di raffreddamento della miscela n. 20 che contiene il 20 % di Cu^3P manifesta un arresto a 650° visibilmente molto più grande delle altre e non presenta nessun gomito ma la sezione di questa lega mostra al microscopio in mezzo ad una grande quantità di eutectico ancora alcuni cristalli oscuri di Cu^3Sn; quindi abbiamo segnato nel diagramma il punto eutectico *C* al 22 % di Cu^3P.

Nel tratto *CD* l'arresto eutectico si abbassa leggermente di 5° a 10° probabilmente in causa di una leggera surfusione.

Per stabilire l'estremità *D* della retta eutectica abbiamo fatto una miscela contenente l'uno per cento di Cu^3P e questa presenta ancora un'arresto molto pronunciato a 645° e la sezione mostra ancora al microscopio piccole quantità di eutectico; abbiamo quindi ammesso che l'estremità *D* della retta eutectica tocchi l'ordinata corrispondente al composto Cu^3Sn puro. L'estremità opposta della retta eutectica non abbiamo potuto stabilirla per la ragione già detta; ma la lega n. 17 che contiene il 68,65 % di Cu^3P presenta un'arresto eutectico molto marcato, quindi certamente la ratta eutectica si prolunga ancora di parecchio verso il lato del diagramma corrispondente al composto Cu^3P puro.

Il fot. 1 (D=160) mostra una grande quantità di eutectico con alcuni cristalli scuri di Cu^3Sn; nei fot. 2 e 3, (D=160) si vedono maggiori quantità di Cu^3Sn con poco eutectico. Il fot. 4 (D=160) mostra i cristalli bianchi brillanti di Cu^3P con poco eutectico; tutte le sezioni furono attaccate leggermente con soluzione di cloruro ferrico.

Il sistema ternario Cu-Cu^3P-Cu^3Sn.

Teoria.

Nella fig. 2 sui tre lati del triangolo equilatero abbiamo costrutto i diagrammi dei tre sistemi binari Cu-Cu^3P, Cu-Cu^3Sn, Cu^3P-Cu^3Sn. Se questi tre diagrammi che giacciono sul piano del foglio si immaginano rialzati sino ad essere perpendicolari al triangolo

ne risulterà un prisma, nel quale si può facilmente immaginare il diagramma del sistema ternario Cu^3P-Cu^3Sn, se si pensa che, come vuole la regola delle fasi, le curve dei sistemi binari si trasformano in superficie nel sistema ternario che ne deriva e i punti si trasformano in curve.

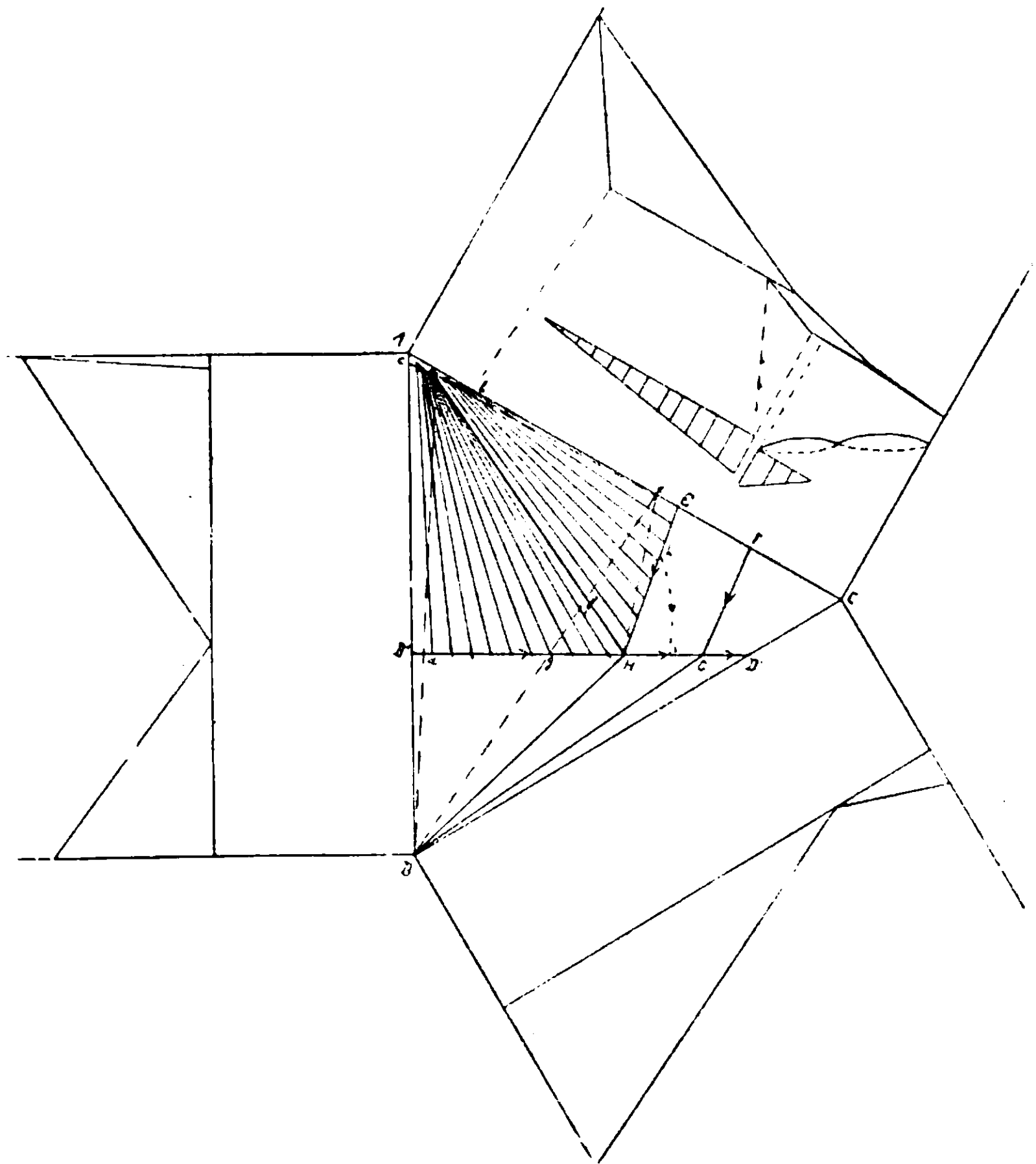



Fig. 2.

Guardando i tre diagrammi binari della fig. 2 si vede che nel diagramma solido ternario il principio della cristallizzazione è rappresentato da due superfici che s'intersecano secondo una curva eutectica, la cui proiezione è nel triangolo la curva *B'D'*. Inoltre i due punti di trasformazione esistenti nel sistema Cu — Cu^3Sn debbono prolungarsi nel ternario in due curve fino ad incontrare la curva eutectica; le loro proiezioni sono nel triangolo le curve

EH ed *FG*. Anche i due punti *c* e *b* che rappresentano la solubilità allo stato solido del Cu^3P nel rame, e del Cu^3Sn nel rame dovranno unirsi mediante una curva che rappresenta la composizione dei cristalli di rame saturi contemporaneamente di Cu^3Sn e di Cu^3P [1].

Si vedono nella figura 2 parecchie rette piene e tratteggiate che intersecandosi tra di loro e colle saddescritte curve dividono il triangolo in diversi campi. L'esistenza di questi campi risulta da ovvie considerazioni geometriche sulla reciproca posizione dei punti che rappresentano la composizione delle varie fasi solide e liquide durante la cristallizzazione di una data lega Noi descriveremo ora brevemente i fenomeni che avvengono nei diversi campi del triangolo durante la cristallizzazione.

Una miscela compresa nel campo *Abc* comincia a cristallizzare separando una soluzione solida ternaria composta di rame, Cu^3P e Cu^3Sn; la composizione del liquido varia secondo una curva determinata dalla forma della superficie che rappresenta il principio della cristallizzazione. e analogamente la composizione della fase solida varia lungo la superficie che rappresenta la fine della cristallizzazione. I cristalli misti successivamente separati reagiscono fra di loro per divenire tutti quanti omogenei, finchè quando solidifica l'ultima goccia di liquido la lega è composta di cristalli misti ternari tutti della identica composizione. La curva di raffreddamento mostra un primo gomito quando incomincia la cristallizzazione, quindi un intervallo e in ultimo un secondo gomito.

Una miscela situata sul tratto di curva *ab* cristallizza come sopra. ma quando la fase solida raggiunge la curva *ab* il liquido ridotto alla sua ultima goccia tocca la curva di trasformazione *EH*. Così i punti della curva *ab* rappresentano le composizioni dei cristalli misti ternari che reagiscono coi liquidi rappresentati dai punti della curva *EH* per trasformarsi nel cristallo misto binario rappresentato dal punto *e*. Si tratta dunque di coppie di punti coniugati; si vedono nella fig. 2 alcune delle rette che li

(1) Per i fondamenti teorici che servono a prevedere i fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari con lacune di miscibilità allo stato solido vedere le eccellenti memorie di Parravano e Sirovich; Gazz. Chim. It. 41. A. pag. 417, 1911.

congiungono. La temperatura discende da E verso H e da b verso a.

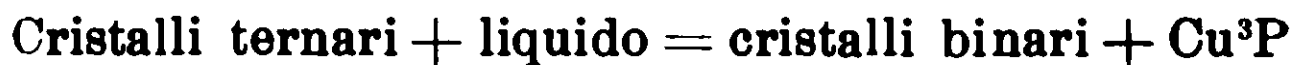
Altre coppie di punti coniugati esistono sulle due curve ac e $B'H$; infatti una miscela che giaccia sulla ac è completamente solida quando l'ultima goccia di liquido raggiunge la composizione segnata da un punto della curva eutectica $B'H$: la temperatura discende da B' verso H e da c verso a.

Una miscela giacente nel campo $acB'd$ comincia a cristallizzare separando cristalli misti di composizione compresa nel campo Abc: quando questi raggiungono la curva ac una certa quantità di liquido raggiunge la $B'd$. La composizione della fase solida varia allora lungo la ca, quella del liquido lungo $B'H$ e contemporaneamente si separa un eutectico binario composto di Cu^3P e di cristalli misti ternari. Quando la retta che congiunge B con con quel punto della ca, il quale rappresenta la composizione a cui sono arrivati i cristalli misti ternari nel corso della loro trasformazione, passa anche per il punto che rappresenta la composizione della miscela primitiva, allora la lega è completamente solidificata.

La sezione della lega deve mostrare due costituenti; cristalli misti ternari ed eutectico binario, e la curva di raffreddamento deve mostrare due gomiti seguiti da due intervalli.

Una miscela situata sulla ad si comporta come sopra, ed a solidificazione completa è composta di una soluzione solida di composizione rappresentata dal punto a, e di un eutectico binario rappresentato dal punto d.

Per le miscele comprese nel campo $adgf$ accade che quando la fase solida ternaria raggiunge il punto a, il liquido raggiunge a sua volta il punto H; le due fasi cominciano allora a reagire per trasformarsi nel cristallo misto binario e, ma siccome il punto H appartiene anche alla curva eutectica $B'D'$ durante la reazione si separa pure eutectico binario contenente Cu^3P. Quindi la reazione è data dalla seguente equazione:

$$\text{Cristalli ternari} + \text{liquido} = \text{cristalli binari} + Cu^3P$$

Le fasi sono cinque, contando il vapore, i componenti sono tre, quindi il punto H rappresenta un equilibrio invariante, e sottraendo calore la reazione procede da sinistra a destra a temperatura costante.

La lega completamente solidificata mostra tre costituenti: fase ternaria *a*, fase binaria *e*, eutectico binario. La curva di raffreddamento mostra un primo gomito, uu intervallo, e in ultimo un arresto tanto più lungo quanto più la lega era vicina al tratto di retta *gf*.

Una miscela situata sulla *gf* mostra a solidificazione completa due soli costituenti: cristalli binari *e* ed eutectico binario *g*.

Per le miscele situate sul tratto *af* accade che i cristalli misti ternari separati da principio nel campo *Abc* raggiungono la curva *bc* nel punto *a*, mentre il liquido raggiunge il punto *H*; le due fasi cominciano allora a reagire e contemporaneamente si separa eutectico binario; quindi le curve di raffreddamento non mostrano altro che un gomito, un'intervallo e quindi un arresto.

Per le miscele comprese nel campo *aef* i cristalli misti ternari raggiungono il tratto di curva *ab*, quando il liquido raggiunge la *EH*; le due fasi cominciano a reagire producendosi qui un equilibrio monovariante; la fase solida scende sulla *ba* fino in *a*, quella liquida scende sulla *EH* fino in *H*. e qui si produce l'equilibrio invariante. Le leghe solide sono composte di fase *a*, di fase *e*, di eutectico binario.

Le leghe situate sulla *fe* a solidificazione completa sono composte di fase binaria *e* con eutectico binario di composizione rappresentata dal punto *g*.

Le leghe situate sulla retta *ae* debbono essere costituite solamente da soluzione solida ternaria *a*, e da soluzione solida binaria *e*, quindi quando i cristalli ternari scendendo lungo la *ba* raggiungono il punto *a*. l'ultima goccia di liquido raggiunge il punto *H*, e le curve di raffreddamento di queste leghe non mostrano arresto dovuto a reazione invariante.

Per le miscele poi situate nel campo *aeb* la soluzione solida ternaria non è capace di raggiuugere il punto *a*, nè la liquida di raggiungere *H*, quindi le curve mostrano due gomiti, ciascuno seguito da un intervallo.

Abbiamo visto che nelle miscele situate sui due tratti *gf* ed *ef* la soluzione solida ternaria *a* si trasforma completamente nella soluzione solida binaria *e*, quindi nelle miscele comprese nei due campi *gfH* ed *Hfe* che stanno al di qua della retta *ge* dopo avvenuta la completa trasformazione della fase *a* nella fase *e*, ri-

marrà ancora una certa quantità di liquido che scenderà per un certo intervallo del tratto di curva eutectica *HG* separando un eutectico binario composto di Cu^3P puro insieme con cristalli binari appartenenti al tratto di retta *eF*; i cristalli *e* prodotti dalla reazione monovariante reagiscono con quelli successivamente separati, e la lega è completamente solida quando la composizione dei cristalli binari è arrivata in un punto della *eF* che sta sopra una stessa retta con *B* e col punto che rappresenta la composizione della miscela primitiva. Le curve di raffreddamento mostreranno dopo la fermata invariante ancora un intervallo di cristallizzazione.

Finalmente per le miscele comprese nel campo *eGH* non può accadere che la fase solida ternaria arrivi in *a* mentre la liquida arriva in *H* con formazione contemporanea di fase binaria *e*, perchè in questo modo il punto che rappresenta la miscela data starebbe fuori del triangolo i cui vertici rappresentano le composizioni delle tre fasi in cui essa si è decomposta, come si vede nella fig. 2. Accadrà invece che la fase solida ternaria varia per un certo tratto sulla *ba*, mentre il liquido varia sulla *EH*, che poi ad un certo punto abbandona per seguire una curva *hi*, e dal punto *i* scendere per un breve intervallo lungo la *GH*. Le curve di raffreddamento di queste leghe mostreranno quindi tre gomiti e tre intervalli.

Non ci fermiamo sui fenomeni di cristallizzazione che avvengano nelle miscele comprese negli altri campi che si vedono nel triangolo della fig. 2, perchè sono già stati descritti teoricamente o sperimentalmente.

Abbiamo ammesso che l'eutectico binario che si separa lungo la curva *B'D'* sia composto di cristalli misti insieme con Cu^3P. Ora, come abbiamo già detto, nel sistema binario Cu^3P — Cu^3Sn non abbiamo potuto stabilire se Cu^3P non sciolga per nulla Cu^3Sn allo stato solido; ma se dell'eutectico binario entrasse a far parte invece di Cu^3P puro un cristallo misto di Cu^3P e Cu^3Sn i fenomeni suddescritti non ne verrebbero essenzialmente modificati.

Per compire le previsioni sull'andamento delle cose nel nostro sistema ternario ci rimane a dire che le trasformazioni allo stato solido che si vedono nel diagramma binario Cu — Cu^3Sn debbono riprodursi tali e quali nel sistema ternario, perchè avvengono in

fasi solide che si ritrovano nel sistema ternario sia pure con concentrazioni di poco modificate dall'abbassamento (che non è notevole) della temperatura di separazione per opera del terzo componente.

Ricerche sperimentali.

I dati ricavati dalle curve di raffreddamento sono raccolti nella seguente tabella:

Numero	Cu	Cu^3Sn	Cu^3P	Cristallizzazione primaria di una fase solida	Formazione sec. di una fase solida	Punti invarianti	Formazione di un eutectico nel solido	Trasformazione polimorfa di Cu^3Sn
1	43,62	52,16	4,22	830°	740°	—	490°	—
2	82,66	13,04	4,30	890	720	—	490	—
4	40,75	52,16	7,09	790	720	630°	490	—
5	53,79	39,12	7,09	890	700	630	490	—
6	66,83	26,08	7,09	955	—	630	—	—
7	0	100	0	710	—	—	—	630°
12	33.66	52.16	14,18	770	—	650	490	—
13	46,70	39,12	14,18	800	—	620	490	—
14	89,74	26,08	14,18	860	—	620	490	—
15	19,48	52,16	28,36	680		640	490	—
16	32,52	39,12	28,36	730	—	630	490	—
24	19,00	40,00	41,00	690	—	630	490	—
25	12,00	40,00	48,00	770	—	630	490	—
26	12.00	51.00	37,00	690	—	650	—	—
27	45,00	27,00	28,00	750	—	635	490	—
28	34.00	27,00	39,00	700	—	640	490	—
29	19,00	27.00	54,00	780	—	630	490	—
30	11,00	27,00	62,00	830	—	630	490	—
31	11,00	61,00	28,00	—	—	645	—	570
32	11,00	75,00	14,00	740	680	—	—	550
33	19,00	67.00	14,00	760	670	630	—	550
34	18,00	85,00	7,00	760	700	630	—	550
35	11,00	82.00	7,00	740	690	640	—	570
36	5,00	88,00	7,00	—	690	640	—	610

Nella quinta colonna della tabella sono segnate le temperature corrispondenti al principio della cristallizzazione di una soluzione solida ternaria o di una soluzione solida binaria oppure del composto Cu^3P puro. Nella fig. 3 abbiamo riportato sopra un diagramma triangolare i punti che indicano le composizioni delle miscele segnate nella tabella; accanto ad ogni punto abbiamo segnato la temperatura indicata nella quinta colonna della tabella. Dalle curve

di raffreddamento si vede che gli sviluppi di calore provocati dalla separazione tanto di una soluzione solida ternaria composta di rame, Cu^3Sn e Cu^3P, quanto di una soluzione solida binaria composta di rame e Cu^3Sn, quanto anche del composto Cu^3P puro sono debolissimi. Tuttavia le temperature corrispondenti al principio della cristallizzazione permettono di vedere che nel diagramma solido la superficie che indica il principio della cristallizzazione discende, come era prevedibile, regolarmente dal vertice del rame verso una linea di minimo che congiunge il lato Cu-Cu^3P col lato Cu^3P Cu^2Sn. oltrepassata la quale risale verso il vertice Cu^3P.

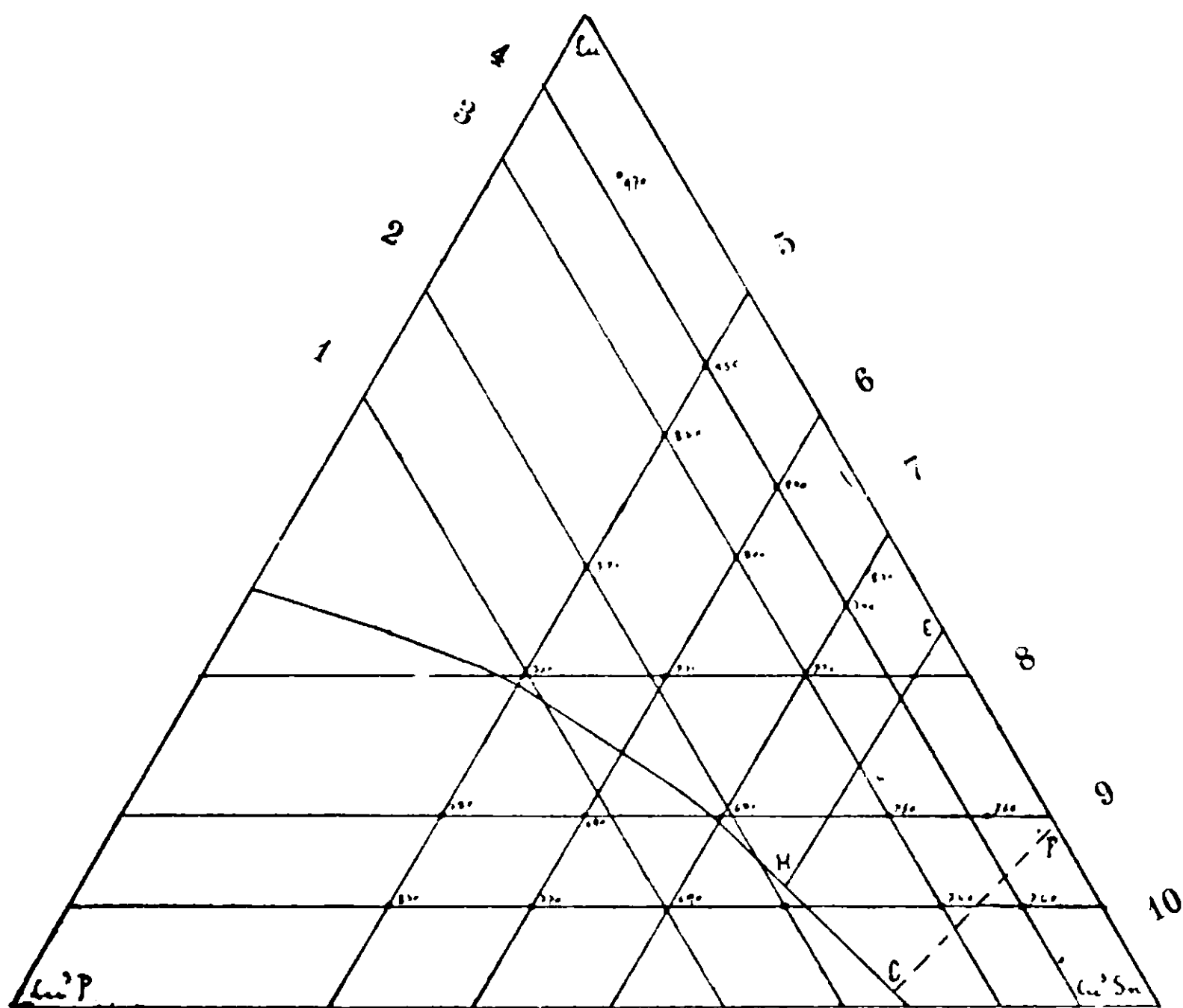



Fig. 3.

Le temperature segnate nella sesta colonna della tabella indicano la reazione di una soluzione solida ternaria col liquido per dar luogo ad una soluzione solida binaria, oppure la reazione di una soluzione solida binaria col liquido per dar luogo ad un'altra soluzione solida binaria; oppure indicano la separazione di un eutettico binario composto di Cu^3P e di una soluzione solida. Gli

sviluppi di calore a cui dànno luogo questi tre processi sono ancora più deboli di quelli cui dà luogo il principio della cristallizzazione. Per il primo processo si vedono solo quando la lega contiene pochissimo Cu^3P e poi cessano completamente; per il secondo processo sono un poco più visibili, per il terzo non si vedono affatto. Le temperature segnate nella settima colonna della tabella indicano un punto invariante corrispondente ad un processo rappresentato dall'equazione:

Soluzione solida ternaria + liquido = soluzione solida binaria + Cu^3P

oppure ad un processo rappresentato dall'equazione:

Soluzione solida binaria + liquido = soluzione solida binaria + Cu^3P.

Questi due processi dovrebbero compiersi a due temperature diverse, e il secondo a una temperatura più bassa del primo. Invece le curve di raffreddamento indicano che i due processi si compiono alla stessa temperatura, il che significa che nel diagramma triangolare i due punti che rappresentano le miscele in cui la solidificazione si compie dal principio sino alla fine secondo l'uno o l'altro di questi due processi e che quindi cristallizzano completamente a temperatura costante, sono molto ravvicinati. Del resto la curva eutectica comprende un breve intervallo di temperature, e cioè da 700°, punto eutectico del sistema Cu — Cu^3P a 650° punto eutectico del sistema Cu^3P — Cu^3Sn; quindi i punti invarianti dovrebbero essere un poco superiori a 650°, mentre gli sono invece inferiori di una ventina di gradi. Il fenomeno è probabilmente dovuto ad una surfusione, che già si manifestava nelle leghe ricche in Cu^3Sn del sistema Cu^3P — Cu^3Sn.

Gli sviluppi di calore a cui dànno luogo i due processi invarianti sono i più importanti di tutti quelli rilevati dall'analisi termica del nostro sistema; sono già molto visibili nelle curve delle miscele vicine al vertice del rame e aumentano regolarmente mano a mano che ci avvicina alla curva eutectica per poi diminuire verso il vertice Cu^3P.

Le temperature segnate nell'ottava colonna della tabella indicano la formazione nella lega completamente solidificata di un eutectico binario in quella soluzione solida binaria che nel sistema Cu — Cu^3Sn contiene il 22 % di stagno. Le curve di raffreddamento mostrano che la temperatura alla quale si forma questo eutectico binario è rigorosamente identica per tutte le leghe in cui questa

formazione può aver luogo; gli sviluppi di calore dovuti ad essa sono molto visibili e aumentano regolarmente quanto più oi si allontana dal vertice del rame. Il ripetersi costante e regolare della temperatura di 490° indica che questo processo non subisce ritardi. e il fatto che questa temperatura è vicinissima a quella di 500° trovata da Giolitti e Tavanti per il sistema binario Cu — Cu^3Sn mostra che la composizione della soluzione solida binaria che si forma nelle leghe ternarie è sensibilmente eguale a quella che si forma nelle leghe binarie di rame e stagno. Naturalmente poi la formazione di questo eutectico ad una temperatura uguale a quella che si riscontra nel sistema binario rame e stagno è una contro prova di quanto abbiamo affermato nella descrizione del sistema binario Cu^3P — Cu^3Sn, cioè che Cu^3Sn non è capace di sciogliere Cu^3P allo stato solido.

Le temperature segnate nella nona colonna della tabella sono quelle corrispondenti alla trasformazione polimorfa del composto Cu^3Sn disciolto allo stato solido nel rame. Gli sviluppi di calore provocati da questa trasformazione sono molto visibili nelle curve di raffreddamento, e le temperature si abbassano regolarmente coll'aumentare della quantità del rame nella soluzione solida binaria.

Uno sviluppo di calore alla temperatura di 480° o press'a poco nelle leghe in cui si dovrebbe formare il composto Cu^4Sn, come si forma nel sistema binario rame-stagno, non si rintraccia assolutamente nelle curve di raffreddamento delle miscele ternarie.

Le miscele da noi esaminate furono scelte in modo da poter servire a tagliare traverso il diagramma ternario dieci sezioni parallele all'una o all'altra faccia del prisma; queste sezioni sono nel triangolo della fig. 3 rappresentate dalle rette distinte coi numeri da 1 a 10.

Nelle sezioni n. 1, 5, 6, 7, 9 e 10 alcune delle quali son parallele al lato Cu — Cu^3Sn, altre al lato Cu — Cu^3P e altre al lato Cu^3P — Cu^3Sn, la curva che rappresenta il principio della cristallizzazione si compone di due rami che si incrociano in un punto; giovandoci di questi punti abbiamo potuto tracciare nel diagramma triangolare della fig. 3 la curva eutectica *B'D'*.

Invece in quasi tutte le sezioni, eccetto la n. 4, la curva che rappresenta la formazione secondaria di una soluzione solida bi-

naria, oppure la separazione di un eutectico binario manca o è incompleta.

In tutte le sezioni ritroviamo poi una curva che varia irregolarmente da 650° a 630° e che rappresenta la temperatura corrispondente ai due punti invarianti; così pure esiste in tutte le sezioni un tratto di retta rigorosamente parallela all'asse delle ascisse e corrispondente alla temperatura di 490°. Alcune sezioni poi mostrano un tratto di curva che partendo da un certo punto termina sul lato che rappresenta il composto Cu^3Sn, e che rappresenta la trasformazione polimorfa di questo composto.

Per dare un'idea della forma e dell'estensione di queste varie curve abbiamo riportato nella fig. 4 la sezione n. 5 che interseca la superficie che rappresenta il principio della cristallizzazione, la superficie che rappresenta la separazione dell'eutectico binario, e la superficie che rappresenta la dissociazione della soluzione solida binaria *e* (fig. 2) producendo le tre curve che si succedono nella fig. 4 dall'alto al basso.

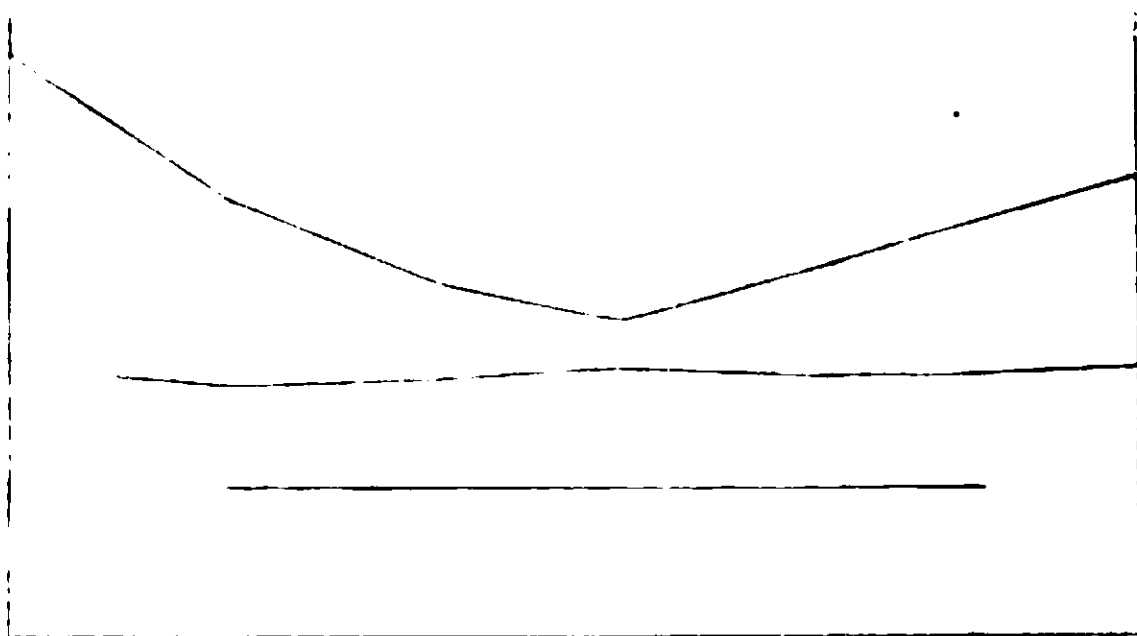



Fig. 4.

Le varie reazioni tra liquido e solido e le trasformazioni allo stato solido che avvengono nelle nostre leghe complicano i diagrammi ma offrono il vantaggio di far distinguere facilmente qualcuno dei campi in cui va diviso il triangolo. Così p. es. nella fig. 3 la curva *EH* deve necessariamente passare in vicinanza dei due punti corrisponenti alle miscele 33 e 31 perchè le curve di raffreddamento di queste due leghe mostrano già lo sviluppo di calore provocato dalla trasformazione polimorfa del composto Cu^3Sn. Invece abbiamo dovuto tracciare con approssimazione la curva *FG*

non avendo fatto abbastanza esperienze per determinarne la posizione esatta.

Micrografia.

Per l'attacco delle sezioni abbiamo adoperato soluzione di ossido di rame ammoniacale oppure soluzione di percloruro di ferro acidificata con acido cloridrico; la prima produce attacchi netti ma poco profondi, la seconda dà origine a pellicole colorate che si ossidano facilmente, ma rivela meglio i vari elementi.

Le leghe in cui avviene la reazione della soluzione solida ternaria col liquido, attaccate con soluzione di ossido di rame ammoniacale mostrano due costituenti: uno consiste in cristalli a spigoli abbastanza netti, di colore giallo con un nucleo bruno, e l'altro consiste in masse più chiare intersecate fra quei cristalli; il fot. 5 (D = 160) mostra questa costituzione. L'attacco con percloruro di ferro mostra meglio la costituzione del primo elemento, rivelando nei cristalli un nucleo di colore rosso rame, fasciato da un orlo azzurro e mostrando così che come era da prevedersi i cristalli di soluzione solida ternaria reagiscono col liquido per il loro strato esterno, rimanendo poi imbozzolati dentro la soluzione solida binaria formatasi. Questo fatto si vede bene nel fot. 6 (D = 160) che mostra i nuclei bruni in forma di macchie contenute dentro cristalli azzurri a contorni netti; la stessa immagine mostra pure piccole quantità di eutectico binario.

La soluzione ternaria più scura diviene meno abbondante nelle leghe mano a mano che queste si avvicinano alla curva EH. Le miscele che dopo aver separato soluzione solida ternaria depongono eutectico binario e poi giunte al punto H subiscono un processo invariante con formazione di soluzione solida binaria, mostrano cristalli scuri, eutectico binario, e cristalli chiari brillanti. Nel fot. 7 (D = 160) si vedono tutti e tre questi costituenti; il fot. 8 (D = 160) è quasi tutto riempito da eutectico binario.

Gli autori stanno proseguendo queste ricerche, volendo determinare le proprietà fisiche e meccaniche e la resistenza agli agenti corrosivi delle leghe comprese nei campi Acb e baE della fig. 2 e nelle loro immediate vicinanze. I problemi la cui soluzione sarebbe più utile per la pratica risultano dalle conclusioni esposte nel presente lavoro, e sono:

1. Proprietà della soluzione solida ternaria *a* (fig. 2) pura.

2. Proprietà della stessa soluzione più o meno trasformata nella soluzione binaria *e*.

3. Proprietà delle leghe in cui oltre la suddetta trasformazione è avvenuta anche una piccola separazione di eutectico binario nel punto *H*.

4. Influenza della dissociazione più o meno grande della soluzione solida binaria *e*.

Questi problemi che involgono quelli della temperatura di colata, della tempra e della ricottura dei bronzi fosforosi saranno trattati in prossimi lavori.

Roma, Istituto Chimico della R. Università, febbraio 1911.

Contributo alla conoscenza delle leghe di zinco, piombo e stagno.

Nota di M. LEVI-MALVANO e O. CECCARELLI.

(Giunta il 9 settembre 1911).

Le leghe di zinco, piombo e stagno sono *ab antiquo* notissime ai fonditori di metalli, i quali aggiungono il piombo alle leghe di zinco e stagno per dar loro più corpo, aumentarne la resistenza e poterle più facilmente colare e sottomettere all'azione del laminatoio. Queste leghe sono adoperate tanto per fabbricare oggetti metallici di uso comune quanto per pezzi di macchine e anche per cuscinetti. Regna tuttavia una grande discordanza nelle opinioni sulle proprietà di queste leghe, e le più diverse composizioni sono raccomandate per gli stessi usi. P. es. lo Hiorns nel suo - Les alliages métalliques - (1900), riporta alcune delle composizioni più raccomandate.

N.	Zn	Pb	Sn
1	12	12	76
2	76	12	12
3	12	76	12
4	33	33	34
5	45	45	10
6	45	10	45
7	10	45	45

e dice che i nn. 1, 3 e 7 paiono molto convenienti come cuscinetti antifrizione.

Chi guardi questo specchietto rimane colpito dal fatto che i fonditori nel formare queste leghe paiono attribuire una virtù speciale a certi numeri e li adoperano in tutte le combinazioni possibili. Nè questo deve meravigliare perchè è noto che fino a questi ultimi anni l'arte del fonditore era composta di pratiche empiriche e anche ora solo di pochi tipi di leghe industriali è nota esattamente la costituzione cristallina. e per pochissimi sono state istituite, sulla guida della costituzione, ricerche sistematiche sulle proprietà meccaniche e fisiche.

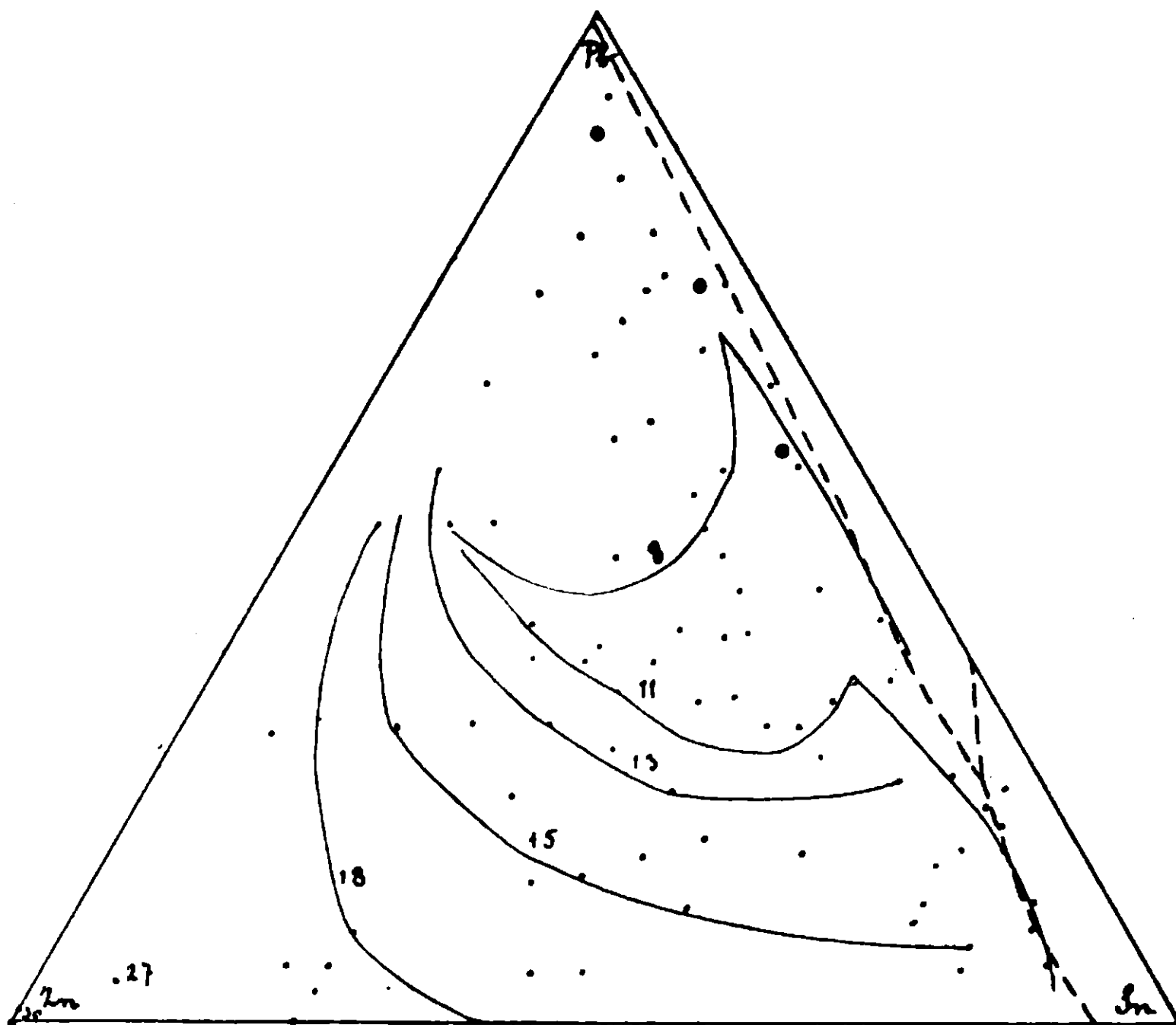
In un precedente lavoro noi abbiamo studiato la costituzione delle leghe ternarie di zinco, piombo e stagno; avendo in quell'occasione preparato un centinaio di masselli metallici abbiamo voluto utilizzarli per misurarne la durezza. che, come si sa è una della qualità di cui occorre tener conto nella scelta di un metallo antifrizione. Riportiamo nella seguente tabella i risultati ottenuti, eseguendo i saggi colla solita macchina di Brinell e colla pressione di 500 kg.

N.	Zn	Pb	Sn	Numero di durezza	N.	Zn	Pb	Sn	Numero di durezza
1	8,5	5,5	86	11,7	23	23,5	39	37,5	11,7
2	6.5	11,5	82	11.5	24	48,5	14	37,5	14,3
3	5	17	78	11,3	25	20,7	29,3	50	7,5
4	3,5	23	73,5	11,3	26	31,5	18,5	50	14,3
5	16	11,5	72,5	11,3	27	37,5	50	12,5	6,1
6	19.5	18	62,5	13,8	28	43,7	50	6,3	14,3
7	24	7,5	68,5	14.3	29	31	50	19	7,3
8	16	5	79	13,8	30	31	37,5	31.5	9,7
9	36.5	11,5	52	14,8	31	27,7	63.6	8,7	—
10	32	23	45	13,3	32	19	72,3	8,7	—
11	10	17	73	9,7	33	6	84	10	—
12	13	23	64	13.8	34	12.5	78	9,5	—
13	3,5	63	33,5	7,7	35	16,7	66.6	16,7	—
14	5,5	40	54,5	9,1	36	7,5	74	18.5	—
15	45.5	30	24,5	8,9	37	13	69,7	17,3	—
16	35,5	40	24,5	8,3	38	6,3	78,2	15,5	—
17	66,5	9	24,5	16,6	39	2,7	92,6	4,7	—
18	2,5	73	24,5	—	40	9,5	72.5	18	—
19	15,5	60	24,5	8,3	41	19,5	58	22,5	—
22	16	46,5	37,5	11,1	42	7,7	66,6	25,7	—

N.	Zn	Pb	Sn	Numero di durezza	N.	Zn	Pb	Sn	Numero di durezza
43	8,7	55	36,3	7,7	70	20,3	37,7	42	11,1
44	25,3	46	28,7	6,9	71	18	38,7	43,3	9,7
45	15,7	52	32,3	7,8	72	25,5	31	43,5	8,9
46	12	54,3	33,7	8,1	73	35	27	38	8,9
47	10,5	49,5	40	7,1	74	53,5	4,5	42	15,9
48	16,7	48,3	35	7,3	76	22	32,5	45,5	11,1
49	14	31,5	54,5	11,9	79	53	29	18	13,3
50	8	33,5	58,5	9,3	83	3,7	69,6	26,7	7,3
51	64	28,5	7,5	18,6	84	100	0	0	30,4
53	9,5	43	47,5	—	85	99	1	0	23,3
54	16,5	42,5	41	—	86	0	100	0	7,9
55	27,7	34,3	38	11,5	87	1	99	0	—
56	31,5	35	31,5	8,3	88	2	98	0	—
57	39,7	28,7	31,6	14,5	89	3	97	0	—
58	46	22,5	31,5	14	93	15,3	28,5	56,2	12,4
59	17,5	8	74,5	14	94	90,7	2,6	6,7	27,2
62	13	15,5	71,5	13,3	95	70,7	5,3	24	18,2
65	44	14,5	41,5	14,8	96	73,3	2,7	24	17,5
66	38	16	46	14	97	76	0	24	15,9
69	48,5	5	46,5	15,9					

N.B. Le leghe per le quali in luogo del numero di durezza è segnata una lineetta sono tenerissime. I numeri di durezza inferiori a 11.3, minimo segnato nelle tavole da noi adoperate, sono calcolati con approssimazione.

Le composizioni delle leghe raccolte nella tabella sono rappresentate dai punti segnati nel diagramma triangolare qui unito, in cui è facile ritrovarle col decimetro, perchè la composizione delle leghe è riferita a cento e il lato del triangolo è appunto di cento millimetri. Le leghe riportate nella tabella e i loro rispettivi numeri sono quelle stesse del nostro precedente lavoro.

Nel diagramma abbiamo riunito con curve i punti rappresentanti quelle leghe, le quali hanno numero di durezza approssimativam nte uguale, e cioè 8, 11, 13, 15 e 18. La zona che dalla curva 8 si estende verso il vertice del piombo è costituita di leghe tenerissime; lo zinco ha la massima durezza, cioè 30.

Abbiamo segnato nel diagramma con linee tratteggiate le curve che rappresentano gli eutectici binari, le quali s' incontrano nei punto eutectico ternario.

Se ora consideriamo le composizioni delle leghe segnate coi n. 1, 3, e 7 nello specchietto dato dallo Hiorns, le quali sono raccomandate come convenienti per antifrizione, e che noi abbiamo rappresentato con tre grossi punti neri nel diagramma, vediamo che tutte e tre sono nel campo in cui cristallizza per primo lo zinco, ma molto ravvicinate all'eutectico binario zinco-piombo. Queste leghe saranno quindi in massima parte formate di questo eutectico e avranno la costituzione che si vede nel fot. 2 del nostro precedente lavoro cioè: cristalli lunghi di zinco disseminati in una massa di eutectico binario, alla quale va frammisto un poco di eutectico ternario.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Sul comportamento di alcuni nitroazoderivati verso la fenilidrazina.

Nota di C. GASTALDI.

(Giunta il 25 marzo 1911).

È noto che la fenilidrazina esercita azione riducente sui intro·derivati aromatici che trasforma in amidoderivati:

$$R\,NO_2 + 3C_6H_5.NH.NH_2 = R.NH_2 = 3C_6H_6 + 2H_2O + 6N$$

Recentemente poi Ponzio [1] ha trovato che anche gli acilazoarili vengano ridotti a freddo e rapidamente dalla fenilidrazina nelle acilsrilidrazine da cui derivano:

$$R.CO.N{:}N.Ar + C_6H_5.NH.NH_2 = R.CO.NH.NH.Ar + C_6H_6 + N^2$$

Io ho preparato ora alcuni nitrobenzoilazoarili, non per diretta nitrazione dei corrispondenti acilazoarili $C_6H_5.CO.N{:}N.Ar$, il che non sarebbe stato possibile data la loro poco stabilità, ma ossidando mediante l'anidride nitrosa (da As_2O_3 e HNO_3 d = 1.38), la nitrobenzoilarilidrazine $NO_2.C_6H_4.CO.NH.NH.Ar$, nelle condizioni iadicate da detto autore, e su questi benzoilazoarili ho fatto agire la fenilidrazina per stabilire se anche il nitrogruppo di questi composti venisse ridotto in amidogruppo; ed ho t ovato che mentre il gruppo —N:N— si trasforma facilmente nel gruppo —NH.NH— il nitrogruppo rimane inalterato:

$$NO_2.C_6H_4.CO.N{:}N.Ar + C_6H_5.NH.NH_2$$
$$= NO_2.C_6H_4.CO.NH.NH.Ar. + C_6H_6 + N_2.$$

o-nitrobenzoilazofenile $NO_2 . C_6H_4 . CO . N : N . C_6H_5$

L'ho preparato sospendendo in etere la o-nitrobenzoilfenilidrazina $NO_2 . C_6H_4 . CO . NH . NH . C_6H_5$ (ottenuta secondo le indicazioni di König e Reissert [2] per azione del cloruro di o-nitrobenzoile sulla fenilidrazina) e trattandola con una corrente di anidride nitrosa. L'idrazina si scioglie rapidamente; svaporando poi il solvente

(1) Gazzetta Chimica Italiana *39*, I, 396, (1909).
(2) Berichte *32*, 785 (1899).

si ottiene l'*o-nitrobenzoilazofenile* $NO_2 . C_6H_4 . CO . N:N . C_6H_5$ il quale cristallizzato dalla ligroina, si presenta in aghi rossi fusibili a 89°.

I. Gr. 0.1288 di sostanza fornirono cm³ 18.2 di azoto (H_0=739.73 t = 11°), ossia gr. 0.021216.

II. Gr. 0.0683 di sostanza fornirono cm³ 9.4 di azoto (H_0 = 751.56 t = 10°), ossia gr. 0.011179.

Calcolato per $C_{13}H_9N_3O_3$: azoto 16,48 % trovato: 16,37 %.

L'o-nitrobenzoilazofenile $NO_2 . C_6H_4 = CO . N : N . C_6H_5$ sciolto in etere e trattato con fenilidrazina dà subito luogo ad un abbondante sviluppo di azoto, mentre la colorazione del liquido dal rosso passa al giallo. Eliminando il solvente si ha un residuo solido che cristallizza dall'alcool in aghi gialli fusibili a 141° i quali in tutte le loro proprietà si dimostrano identici colla o-nitrobenzoilfenilidrazina $NO_2 . C_6H_4 . CO . NH . NH . C_6H_5$.

m-nitrobenzoilfenilidrazina $NO_2 . C_6H_4 . CO.NH : NH . C_6H_5$

Questo composto era già stato descritto da Autenrieth [1] come laminette bianche fusibili a 205°. Detto chimico l'ottenne per riscaldamento dell'acido m-nitrobenzoico con anidride acetica e per trattamento della miscela di anidride acetil-m-nitrobenzoica e m-nitrobenzoica con fenilidrazina.

Io l'ho preparato trattando due molecole di fenilidrazina sciolta in etere anidro con una molecola di cloruro di m-nitrobenzoile, sciogliendo in acqua il cloridrato della idrazina e separando per filtrazione la m-nitrobenzoilfenilidrazina rimasta quasi completamente indisciolta.

Cristallizzando ripetutamente il prodotto dall'alcool l'ebbi in lamine gialle fusibili a 158°.

I. Gr. 0.1672 di sostanza fornirono gr. 0.3706 di CO_2 e gr. 0.0716 di acqua.

II. Gr. 0,1491 di sostanza fornirono cm³ 21.3 di azoto (H_0 = 735.93 t = 9) ossia gr. 0.024886. Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{13}H_{11}N_3O_3$
Carbonio	60.40	—	60.70
Idrogeno	4.42	—	4 28
Azoto	—	16.69	16.34

(1) Berichte 34, 185 (1901).

È discretamente solubile a caldo in alcool e poco a freddo; quasi insolubile in etere, benzolo e cloroformio.

L'identica sostanza l'ottenni sia impiegando il cloruro di m-nitrobenzoile di Kahlbaum, sia quello da me appositamente preparato, e di cui mi ero assicurata la costituzione col trasformarlo in m-nitrobenzamide $NO_2 . C_6H_4 . CO . NH_2$, fusibile a 142°, conforme ai dati di Reichenbach e Beilstein (¹). D'altra parte, riducendo, come dirò più avanti, l'azoderivato riottenni la stessa m-nitrobenzoilfenilidrazina $NO_2 . C_6H_4 . CO . NH . NH . C_6H_5$ col preciso punto di fusione 158° da me prima trovato. Ritengo perciò che l'Autenrieth non abbia ottenuto un prodotto puro.

m-nitrobenzoilazofenile $NO_2 . C_6H_4 . CO . N : N . C_6H_5$

L'ho ottenuto come il precedente sospendendo in etere la m-nitrobenzoilfenilidrazina e trattandola con una corrente di anidride nitrosa. Il *m-nitrobenzoilazofenile* $NO_2 . C_6H_4 . CO\ N : N . C_6H_5$ che così si forma, essendo poco solubile in etere, si separa in parte. Cristallizzato dall'acetone si presenta in lamine rosso scure fusibili a 117°.

Gr. 0.0769 di sostanza fornirono cm³ 11 di azoto ($H_0 = 736.76$ $t = 11°$) ossia gr. 0.012771.

Calcolato per $C_{13}H_9N_3O_3$: azoto 16.48 %; trovato: 16.60 %.

È poco solubile a freddo in alcool ed in etere, solubile a freddo in benzolo e cloroformio, molto a caldo e poco a freddo in acetone.

Sciolto in benzolo e trattato con fenilidrazina si riduce a freddo nella m-nitrobenzoilfenilidrazina $NO_2 . C_6H_4 . CO . NH . NH . C_6H_5$ fusibile a 158° conforme a quella ottenuta direttamente.

p-nitrobenzoilazofenile $NO_2 . C_6N_4 . CO . N : N . C_6H_5$.

Si ottiene come i precedenti dalla p-nitrobenzoilfenilidrazina $NO_2 . C_6H_4 . CO . NH . NH\ C_6H_5$ già descritta da Ausknecht (²) e da Wislicenus e Deusch (³). L'azoderivato è poco solubile in etere, perciò completata la reazione, basta filtrare e cristallizzare dall'acetone il prodotto. Si ottiene così il *p-nitrobenzoilazofenile* $NO_2 . C_6H_4 . CO . N : N . C_6H_5$ in laminette rosse fusibili a 136°.

(¹) Annalen *132*, 141.
(²) Berichte *22*, 329 (1889).
(³) Berichte *35*, 765, (1902).

Gr. 0.1045 di sostanza fornirono om³ 15 di azoto ($H_0 = 738.56$) $t = 12$) ossia gr. 0.017576.

Calcolato per $C_{13}H_9N_8O_3$: azoto 16.48 %; trovato: 16.81 %.

E' quasi insolubile a freddo in aloool ed etere, molto a ealdo e discretamente a freddo in acetone e benzolo, poco solubile nella ligroina, solubilissimo nel cloroformio.

Ridotto in soluzione benzolica con fenilidrazina ridà la p-nitrobenzoilfeni'idrazina $NO_2 . C_6H_4 . CO . NH . NH . C_6H_5$ fusibile a 198°.

o-nilrobenzoil-p-bromofenilidrazina $NO_2.C_6H_4.CO\ NH.NH.C_6H_4Br$.

L'ho preparata sciogliendo in etere la p-bromofenilidrazina (due molecole) e trattandola con cloruro di o-nitrobenzoile (una molecola). Dopo lavatura con acqua, ohe scioglie il cloridrato della base, si filtra l'etere dove l'aoiiarilidrazina è pochissimo solubile.

Cristallizzato dall'alcool si presenta in aghi bianchi con leggerissima tinta giallognola, fusibili a 198°.

Gr. 0.1237 di sostanza fornirono cm³ 12.8 di azoto ($H_0 = 751.75$ $t = 10°$) ossia gr. 0.01530.

Calcolato pes $C_{13}H_{10}N_3O_3Br$; azoto 12.51 %; trovato: 12.37.

E' pochissimo solubile a freddo molto a caldo in alcool, inso labile in cloroformio, benzolo, ligroina.

Dall'ossidazione di questa acilarilidrazina ottenni un prodotto fusibile a 119-120° che però non è *o-nitrobenzailazo-p-bromofenile* $NO_2C_6H_4 . CO . N : N . C_6H_4Br$ perfettamente puro (trovato azoto 13.23 %; calcolato 12.51 %). Tuttavia riducendola in soluzione alcoolica con fenilidrazina ho riottenuta la o-nitrobenzoilfenilidrazina fusibile a 193°.

m-nitrobenzoil-p-bromofenilidrazina $NO_2C_6H_4.CO.NH.NH.C_6H_4Br$.

L'ho preparata come le precedenti da p-bromofenilidrazina e cloruro di m-nitrobenzoile.

Cristallizzata dall'alcool si presenta in aghi giallo chiari, fusibili a 198°.

Gr. 0.1150 di sostanza fornirono cm³ 12.2 di azoto ($H_0 = 732.2$ $t = 9$) ossia gr. 0.014182.

Calcolato per $C_{13}H_{10}N_3O_3Br$: azoto 12.51 % trovato 12.33 %.

E' insolubile in cloroformio, benzolo, ligroina, discretamente a freddo molto a caldo in alcool.

m-nitrobenzoilazo-p-bromofenile $NO_2 . C_6H_4 . CO . N : N . C_6H_4Br$

L'ossidazione dell'acilarilidrazina è in questo caso molto lenta. Siccome l'azoderivato è poco solubile nell'etere, così rimane per la maggior parte indisciolto e si può senz'altro isolarlo.

Cristallizzato dall'acetone si presenta in laminette color bronzo fusibili a 124°.

Gr. 0.1154 di sostanza fornirono cm³ 12 di azoto ($H_0 = 741.88$ $t = 6$) ossia gr. 0.014299.

Calcolato per $C_{13}H_8N_8O_3Br$: azoto 12.58 %: trovato: 12.38 %.

E' poco solubile in etere, solubilissimo in cloroformio e benzolo, insolubile a freddo discretamente a caldo in ligroina.

Ridotto in soluzione benzolica con fenilidraziua ridà la *m-nitrobenzoil-p-bromofenilidrazina* $NO_2.C_6H_4.CO.NH.NH.C_6H_4Br$; fusibile a 198°.

p-nitrobenzoil-p-bromofenilidrazina $NO_2C_6H_4.CO.NH.NH.C_6H_4Br$.

Si ottiene da cloruro di p-nitrobenzoile e p-bromofenilidrazina. Cristallizzata dall'alcool si presenta in aghi gialli fusibili a 194°.

I. Gr. 0.1164 di sostanza fornirono cm³ 11.9 di azoto ($H_0 = 747.9$ $t = 11°$) ossia gr. 0.014026.

Calcolato per $C_{13}H_{10}O_3N_3Br$; azoto 12.51 %; trovato: 12.15 %.

II. Gr. 0.0659 di sostanza fornirono cm³ 7 di azoto ($H_0 = 743.5$ $t = 12°$) ossia gr. 0.008162.

Calcolato per $C_{13}H_{10}O_3N_3Br$; azoto 12.51 %; trovato: 12.39 %.

E' insolubile in cloroformio, ligroina e benzolo, discretamente a freddo molto a caldo in alcool.

p-nitrobenzoil-azo-p-bromofenile $NO_2.C_6H_4.CO.N:N.C_6H_4Br$.

L'ossidazione procede lentamente e dà un prodotto poco solubile in etere e quindi facile ad isolarsi.

Cristallizzato dall'acetone si presenta in lamine color bronzo fusibili a 153°.

I. Gr. 0.3628 di sostanza diedero gr. 0.2025 di bromuro di argento.

Calcolato per $C_{13}H_8N_3O_3Br$: bromo 23.93 %; trovato: 23.76 %.

II. Gr. 0.1250 di sostanza fornirono cm³ 13.7 di azoto ($H_0 = 746.57$ $t = 11°$) ossia gr. 0.016119.

Calcolato per $C_{13}H_8N_3O_3Br$: azoto 12.58 %; trovato: 12.88 %

E' solubilissimo in cloroformio, discretamente a freddo molto a caldo in benzolo, in ligroina a freddo insolubile a caldo discretamente solubile.

Ridotto in soluzione benzolica con fenilidrazina ridà la *p-nitrobenzoil-p-bromofenilidrazina* $NO_2.C_6H_4CO.NH.HN.C_6H_4Br$ fusibile a 194°.

Sassari. - Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della R. Università.

Sull'esistenza di un nuovo tipo di biossidi. (Reazione fra acido selenioso e biossido di manganese).

Nota di L. MARINO e V. SQUINTANI.

(Giunta il 2 aprile 1911)

In un precedente lavoro uno di noi [1] ha studiato l'azione dell'acido solforoso sul biossido di manganese e sul biossido di piombo deducendo dai risultati sperimentali che i due biossidi sono da considerarsi come appartenenti a due tipi differenti [2]. Questa conclusione è avvalorata dal fatto che essi con acido selenioso danno prodotti diversi fra loro, e per composizione e per struttura. Biossido di piombo e acido selenioso danno infatti il composto $Pb_2Se_2O_7$, mentre da biossido di manganese e acido selenioso si

[1] Marino, Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 234 (1907).

[2] Nell'Annual Reporta on the Progress of Chemistry for 1908, H. Marshall riassumendo il mio lavoro trova inadeguata la ragione addotta da me per ritenere diversa la costituzione dei due biossidi e ammetterebbe come semplice spiegazione che MnO_2 formi un solfito normale Mn_2SO_3 il quale si trasforma in ditionato manganoso, mentre il biossido di piombo forma un solfito basico $PbOSO_3$ il quale si trasforma nel solfato di piombo $PbSO_4$.

Il dott. Marshall rilegga attentamente la mia memoria e si persuaderà che non è la formazione di acido ditionico la sola ragione che induce ad ammettere la diversa costituzione per i due biossidi, ma anche la formazione intermedia del solfito di piombo, il quale si trasforma a solfato per ulteriore ossidazione. Come si può pensare alla formazione di un solfito basico $PbOSO_3$ che si trasforma in $PbSO_4$ se ho potuto separare sperimentalmente il solfito neutro $PbSO_3$ con sole traccie di $PbSO_4$?!

L. MARINO.

ottiene invece un prodotto di addizione che le esperienze finora eseguite farebbero ritenere come il corrispondente sale di biossido.

Già il Laugier ([1]) ebbe ad occuparsi, vari anni fa, dell'azione dell'acido selenioso sul biossido di manganese, ed ottenne dei prodotti che egli considerò quali derivati del sesquiossido. Operava però in condizioni differenti dalle nostre, giacchè per avere un prodotto completamente esente da biossido di manganese, scaldava in tubo chiuso a 140° per otto ore un equivalente di $MnO_2 . 4H_2O$ seccato all'aria con sei equivalenti di anidride seleniosa sciolta in 500 gr. di acqua, ottenendo così un corpo molto più rosso di quello che si ha in vaso aperto per la temperatura ordinaria.

Come dimostrano le esperienze riportate in questa nota il composto che si forma è selenito di biossido, e gli altri prodotti ottenuti dal Laugier proverebbero dalla decomposizione di esso.

Non può sfuggire l'importanza di questo nuovo composto stabilissimo all'aria, sia perchè i sali di biossido di manganese sono poco conosciuti ([2]), sia perchè esso possiede proprietà ossidanti che possono con vantaggio trovare impiego in molte ossidazioni di composti organici, come dimostreremo in un altro lavoro.

Preparazione del selenito di biossido di manganese.

In un palloncino di circa 200 cc. si fanno reagire gr. 25 di biossido di manganese ancora umido con 70 gr. di anidride seleniosa disciolti in circa 50 cc. di acqua. Si scalda cautamente a fuoco diretto fino alla temperatura di ebollizione, agitando finchè tutta la massa è diventata un bel rosso aranciato.

Dopo raffreddamento si lava varie volte per decantazione in modo da eliminare la massima parte di acido selenioso. Il prodotto ottenuto si fa digerire a freddo per circa un'ora con 200-250 cc. di acido nitrico diluito (7-8 °/₀), si lava ancora due volte con altro acido e poi con acqua. Si raccoglie su filtro il sale giallo-arancio e si secca a 100°.

Il biossido impiegato era ottenuto per azione di cloruro manganoso su permanganato potassico in soluzione diluita. Perchè esso reagisca istantaneamente deve essere preparato di recente. Impie-

([1]) Laugier, Bulletin de la Soc. Chim. de Paris [2] XLVII, 915 (1887).

([2]) Dammer, Handbuch anorg. Chem. Bd. III, 269; Moissan, Traité de Chimie minerale, IV, 540.

gando un biossido preparato da un anno e mantenuto sotto l'acqua. si arriva ad un prodotto ohe si priva assai difficilmente delle ultime quantità di biossido.

Per stabilire la composizione del sale ottenuto si dosò il selenio e il manganese.

Siccome evitando certe cautele, ad es. l'eliminazione del selenio prima della determinazione del manganese, si possono avere dei risultati erronei, diamo alcuni particolari sul modo come deve essere eseguita la determinazione. La sostanza pesata si scioglie nella minor quantità possibile di acido cloridrico concentrato a freddo; si diluisce subito con il doppio volume di acqua, e si aggiunge una soluzione acquosa di cloridrato d'idrazina in piccolissimo eccesso. Completata a caldo la reazione si raccoglie su filt o tarato, e seccato a 100°, il selenio deposto, si lava con acqua bollente, si secca nuovamente a 100° e si pesa.

Il metodo volumetrico [1] con permanganato in soluzione alcalina non è qui applicabile perchè il composto è insolubile in acido solforico.

Il metodo di Peirce [2] di precipitare cioè il selenio con ioduro di potassio non è consigliabile, giacchè si mette in libertà del cloro, il quale libera tale un eccesso di iodio da formare nel riscaldamento una soluzione solida di selenio e iodio [3] che, per raffreddamento solidifica e perde difficilmente lo iodio anche in presenza di un grande eccesso di ioduro di potassio. Si hanno infatti valori oscillanti che differiscono dal calcolato di 1,21 a 13.75 °/₀.

Il liquido filtrato nella determinazione del selenio si concentra a bagnomaria; si aggiunge acqua di bromo. Cessato lo sviluppo gassoso si scaccia l'eccesso di bromo e si precipita nel solito moto con carbonato ammonico il manganese.

Si ebbero così i seguenti valori:

I. Gr. 0,7870 di sostanza dettero di Se gr. 0,4021 e di Mn_3O_4 gr. 0,1991 e di $MnSO_4$ gr. 0,3876.

II. Gr. 0,7397 di sostanza dettero di Se gr. 0,3754 e di Mn_3O_4 gr. 0,1856.

(1) Marino, Gazzetta chim. it. anno XL, pag. 210 (1910).
(2) Peirce, Amer. Journal of Science (2) I (416).
(3) Pellini, Gazz. chim. ital. 1909, pag. 23.

III. Gr. 0,8176 di sostanza dettero di Se g. 0,4190.

IV. Or. 0,9841 di sostanza dettero di Se gr. 0,5032 e di Mn_3O_4 gr. 0,2438.

da cui si ha:

Calcolato per $MnSe_2O_6$			Trovato I	II	III	IV
Mn	= 55,00	17,78	17,93	18,07	—	17,84
Se_2	= 158,40	51,20	51,09	50,75	51,24	51,13
O_6	= 96,00	31,02				
	309,40	100,00				

Il composto analizzato è una polvere cristallina di colore giallo aranciato, praticamente insolubile in acqua in acido nitrico e solforico diluiti. Nell'acido cloridrico concentrato e diluito si scioglie sviluppando cloro.

Dalle soluzioni di ioduro di potassio acide per acido acetico libera istantaneamente iodio.

Coi carbonati e con gli idrati alcalini libera biossido di manganese.

Con una soluzione di acido ossalico svolge quantitativamente anidride carbonica.

Ossida i sali mercurosi a mercurici, i sali rameosi a ramici, il ferrocianuro di potassio a ferricianuro, l'acido arsenioso ad acido arsenico.

Per comprendere il modo di reagire del nuovo composto è interessante conoscere qual'è la

Azione degli alcali caustici sui sale $MnSe_2O_6$.

Essi, aggiunti in piccolo eccesso, decompongono quantitativamente il composto secondo lo schema.

$$MnSe_2O_6 \longrightarrow MnO_2 + SeO_2$$

difatti:

Gr. 0,1985 di sostanza dettero di SeO_2 gr. 0,1423 da cui

Calcolato per %: SeO_2 71,90: trovato: SeO_2 71,68.

Il residuo è costituito da biossido di manganese, svolge cloro che titolato iodometricamente richiede di $Na_2Se_2O_3$ $N/_{10}$ cc. 12,6 corrispondenti a gr. 0,05481 di MnO_2 (calc. gr. 0,056).

Secondo questa decomposizione il composto sarebbe dunque

da considerarsi come selenito di biossido. Siccome non era da escludersi *a priori* la formazione di un acido del selenio corrispondente all'acido ditionico, così abbiamo tentato di mettere in evidenza le eventuale formazione di questo nuovo acido. I tentativi riuscirono infruttuosi, perchè anche tentando di eterificare il composto con solfato di metile, intervengono fenomeni di ossidazione a complicare l'andamento della reazione. Oltre all'etere metilico [1] (riconoscibile al grato odore etereo, alla solubilità in acqua, alla solubilità in acido solforico, dal quale si sviluppa per aggiunta di acqua, alla formazione di un liquido incoloro per forte raffreddamento) si ottiene un liquido denso, oleoso con odore pungente che ricorda l'aldeide formica insieme ad una massa cristallina avidissima di acqua, formata in prevalenza da acido selenioso. Vi è però presente una sostanza che per traccio di umidità si decompone dando selenio rosso, e che per le grandissime difficoltà incontrate nella purificazione non ci è stato ancora possibile di identificare in modo sicuro.

Caratteristica è anche la

Decomposizione del sale $MnSe_2O_6$ col calore.

Scaldando il selenito alla temperatura di circa 400° per la pressione atmosferica quasi tutto il selenio si prepara sotto forma di anidride seleniosa, e il manganese rimane sotto forma di Mn_3O_4.

Infatti:

Gr. 1,000 di sostanza dettero di Se (dall'anidride seleniosa sublimata) gr. 0,4752 da cui si ha:

Calcolato per %: Se 51,20; trovato: Se 47,52.

La differenza in meno è da ascriversi alle piccole quantità di selenio che rimangono costantemente combinate nel residuo.

La decomposizione avviene però in due fasi, le quali restano sperimentalmente comprovate nella maniera seguente: La sostanza, posta in un piccolo palloncino dal collo molto lungo, a cui è saldato un tubo di vetro allo scopo di collegarlo eventualmente con una pompa a mercurio, si riscalda a una determinata temperatura

[1] Data la facilità con cui l'alcool metilico si trasforma in etere in presenza del nostro composto, sono in corso diverse esperienze sulla sua influenza catalitica potendosi vantaggiosamente impiegare il selenito di biossido per la preparazione di grandi quantità di eteri dai differenti alcool.

mediante una piccola stufa formata da terra refrattaria ed amianto.

A traverso il tappo del palloncino passa un tubetto di quarzo entro cui sta una coppia termoelettica platino-platino-rodio per la misura della temperatura. Dopo alcune ore di riscaldamento sulle parti più fredde del palloncino si depone l'anidride seleniosa che si produce nella scissione. La massa da rossa diviene bianca per seleniato manganoso mentre si sviluppa ossigeno.

Nella prima fase della reazione si ebbe infatti:

I. Gr. 0,9914 di sostanza dettero di SeO_2 (dall'anidride seleniosa sublimata) gr. 0,226 corrispondenti a gr. 0,1609 di selenio.

II. Gr. 0,9944 di sostanza dettero di SeO_2 (dai composti di selenio ottenuti lisciviando con acqua il residuo) gr. 0,2348 corrispondenti a gr. 0,1690 di selenio.

Si calcola così:

Calcolato per %: Se (da SeO_2) 25,59; Se (da SeO_2) 25,59;

Trovato: Se (da SeO_2) 16,19; Se (da SeO_3) 16,99.

I valori mostrano così che la decomposizione può esprimersi col seguente schema:

$$MnSe_2O_6 \longrightarrow SeO_2 + MnSeO_4.$$

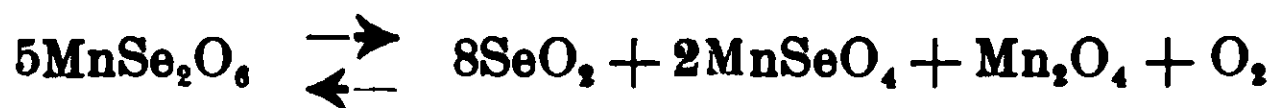
La differenza in meno per l'acido selenioso è anche qui dovuta a piccole quantità di selenio fissate nel residuo in seguito a reazione secondaria.

Continuando più a lungo il riscaldamento o innalzando la temperatura anche il seleniato manganoso si decompone, ma rimane sempre del selenio combinato al manganese residuo in una forma da precisarsi con altre esperienze. Facciamo però notare che è piccola quantità di seleniato che rimane. Difatti nella seconda fase:

I. Gr. 0,9972 di sostanza dettero di SeO_2 da SeO_2 sublimato gr. 0,4537 corrispondenti a gr. 0,3231 di selenio e gr. 0,0162 di selenio (da acido selenico) da cui

Calcolato per %: Se 51,20; trovato: Se 32,41.

Facendo il vuoto nell'apparecchio con una pompa a mercurio allo scopo di misurare la quantità di ossigeno che si sviluppa abbiamo stabilito che la sostanza si decompone in queste condizioni secondo l'equazione:

$$5MnSe_2O_6 \rightleftarrows 8SeO_2 + 2MnSeO_4 + Mn_2O_4 + O_2$$

Infatti:

Gr. 1,000 di sostanza dettero di ossigeno cc. 13 a 0° e 760 mm.

Gr. 1,000 di sostanza dettero di selenio ottenuto dall'acido selenioso gr. 0,4661.

Gr. 1,000 di sostanza dettero di selenio ottenuto da acido selenioso e acido selenico gr. 0,4682.

Gr. 1,000 di sostanza dettero di Mn_3O_4 gr. 0,2854.
da cui si ha:

	Calcolato °/o	Trovato
O	2,00	1 856
Se (da SeO_2)	40,95	46,61
Se ($SeO_2 + SeO_3$)	51,20	46,82
Mn_2O_4	14.80	28,54

I valori più alti ottenuti per l'acido selenioso provano che interviene anche la decomposizione del seleniato manganoso con formazione di anidride seleniosa e ossido misto. Se si calcola, infatti, la quantità di ossido misto che corrisponde al seleniato manganoso e secondo la suddetta equazione si trova esser 9,80 °/$_0$, per cui si ottiene in definitiva 24,60 di Mn_2O_4 che differisce dal residuo trovato 28,54 della quantità corrispondente al selenio fissato dal residuo.

Che realmente il residuo è formato da Mn_3O_4 lo si deduce dalla determinazione iodometrica del cloro sviluppato.

Infatti:

Gr. 1,000 di sostanza dettero di residuo gr. 0,2854.

Questo può spostare tanto iodio da richiedere cc. 26,3 di iposolfito $N/_{10}$ a cui corrisponde gr 0,0789 di cloro. Se tutto il residuo fosse dato da Mn_3O_4 si otterrebbe di cloro gr. 0,088. La piccola differenza è dovuta alla presenza del selenio.

Da tutte le esperienze eseguite risulta dunque che il composto $MnSe_2O_6$ è da considerarsi come selenito di biossido di manganese. Per definirne la costituzione è necessario indagare prima se esso debba considerarsi come derivato dell'acido selenioso asimmetrico.

Qualunque possa essere però la sua struttura ci sembra interessante far rilevare che anche con l'acido selenioso, come con

l'acido solforoso, biossido di manganese e biossido di piombo reagiscono differentemente, ciò che comprova sempre più l'ipotesi ammessa da uno di noi (¹) che essi abbiano una diversa costituzione.

Pisa, Istituto di Chimica generale dell' Universita, febbraio 1911.

Sull'ocreina.

Nota di F. MARINO-ZUCO e I. FOA.

(*Giunta il 9 aprile 1911*).

In una memoria pubblicata da uno di noi insieme col dott. L. Giuganino (²) venne spettroscopicamente studiato il meccanismo di reazione della biotossina sulla ossiemoglobina. Si dedusse allora che questo pigmento per l'azione della tossina si scinde in una sostanza insolubile di colore ocraceo contenente ferro, ed in prodotti solubili di natura non albuminoide, che danno uno spettro proprio, caratterizzato da una banda nel rosso $\lambda = 650$ a $\lambda = 632$, e da una nel verde azzurro $\lambda = 510$ a $\lambda = 490$.

Noi abbiamo cominciato una ricerca chimica sulla reazione suddetta, e mentre i nostri lavori confermano quanto uno di noi insieme col dott. Giuganino ha pubblicato, dimostrano inoltre che la reazione è molto più profonda, e solo circa il quarto dell'ossiemoglobina impiegata si elimina in forma di sostanza ocracea, ed i tre quarti si trasformano in sostanze solubili di natura non albuminoide.

Mentre riserbiamo ad altra memoria la ricerca sui prodotti solubili, in questa comunicazione limiteremo il campo allo studio della sostanza ocracea, che si forma e si separa sempre nella reazione della biotossina sull'ossiemoglobina.

Essa è una sostanza unica a composizione e caratteri ben definiti e con uno spettro di assorbimento proprio, e noi diamo ad essa il nome di ocreina, che ricorda il colore di questa appena si inizia la reazione suddetta.

L'ocreina si ottiene tutte le volte che la biotossina agisce o sulle soluzioni di sangue intero o sulle soluzioni di ossiemoglobina

(¹) Marino, Zeitschr. f. Anorg. Chem. 56, 134 (1907).

(²) Arch. di Fisiol. Voi. VIII, fasc. I., novembre 1909. Bollett. della R. Accademia medica di Genova XXIV 5-6 1909, Pathologica 1909, 23-25 26.

e la reazione avviene sempre con la stessa intensità, in analoghe condizioni, con il sangue di svariati animali: noi abbiamo ripetutamente provato con quello di cavia, di cane, di bue, di coniglio e di uomo, e con ossiemoglobina estratta da sangue di cane e di cavallo.

Per una buona preparazione è necessario anzitutto avere una tossina fortemente attiva. Questa si ottiene preparandola con il metodo già descritto in altra memoria precedente [1], con l'avvertenza che la temperatura di concentrazione dell'urina non superi mai i 38°, e che la tossina impiegata non abbia mai una durata superiore ai due mesi.

Osservando tali condizioni si arriva ad avere una scissione netta dell'ossiemoglobina, e così rapidamente che, dopo 5 o 6 giorni 20 grammi di essa hanno così completamente reagito, che la soluzione acquosa non dà più allo spettroscopio le caratteristiche bande dell'ossiemoglobina, ma compare il nuovo spettro con la banda rossa $\lambda = 650$ a $\lambda = 632$, e la banda nel verde azzurro $\lambda = 510$ a $\lambda = 490$.

Un'altra condizione interessante è che la ossiemoglobina sia preparata di fresco: noi abbiamo potuto osservare che questo pigmento dopo tre o quattro mesi, mentre apparentemente sembra non essersi affatto alterato, subisce una graduale modificazione, che si appalesa per la poca solubilità nell'acqua, per il suo spettro il quale, mentre mostra indebolite le sue bande nella regione verde, presenta una grossa banda nel rosso, ed infine per reagire, in tali condizioni, poco o niente con la biotossina.

Ottempe ando a queste condizioni, 20 grammi di ossiemoglobina sono sciolti in un litro di acqua distillata; dopo filtrazione con candela Chamberland il liquido rosso, con tutte le cautele di una rigorosa asepsi, è introdotto in un vaso di vetro a collo stretto, sterilizzato e munito di tappo di ovatta.

Contemporaneamente si fa una soluzione di biotossina al 2 % si filtra per can 'eia, e, con le solite cautele, si introducono 50 cc. di essa cioè un grammo, nella soluzione di ossiemoglobina. Il vaso è mantenuto in termostato alla temperatura di 41°.

Dopo poco tempo, appena il liquido abbia raggiunto la temperatura del termostato, si nota un intorbidamento, e nel fondo e

[1] Arch. di Fisiol. I., 351, 1904.

sulle pareti del vaso si vedono depositare dei fiocchi ocraoei chiari. Questo deposito aumenta tutti i giorni; dopo 5 o 6 giorni mediante una pipetta sterilizzata si prelevano pochi c. c., e si eseguiscono le seguenti prove: il liquido allo spettroscopio non deve dare le bande dell'ossiemoglobina, e per ebollizione non si deve avere intorbidamento; ove tali saggi fossero positivi, si continua a tenere la soluzione in termostato, finchè dopo un prelevamento si è raggiunta la fine della reazione.

A questo punto si sifona il liquido limpido, che si conserva per la ricerca dei prodotti solubili, di cui tratteremo in altra memoria. e l'ocreina è filtrata a pressione ridotta, ed è lavata finchè i liquidi filtrati non reagiscono più nè col nitrato d'argento, nè col cloruro di bario. nè con l'acetato di piombo. Si leva allora la sostanza dal filtro, ed entro un vetrino da orologio si pone a seccare nel vuoto: per quanto si lasci nel disseccatore l'ocreina non perde mai tutta la sua umidità, quindi in ultimo si pone in stufa alla temperatura di 105-110°. Il rendimento in ocreina si può dire quasi costante: è sempre circa un quarto dell'ossiemoglobina impiegata, quindi nel caso sopra descritto è di circa 5 grammi.

Notiamo che noi abbiamo ripetute volte eseguita questa reazione, non solo con ossiemoglobina di preparazione diversa, ma con sostanza ottenuta cristallizzata dal sangue di cane, come pure da sangue di cavallo: in ogni caso l'ocreina presentava gli stessi caratteri chimici e fisici, e la stessa composizione centesimale condizioni che dimostrano che essa è una sostanza unica.

L'ocreina secca si presenta in massa di un colore rosso-bruno di difficile polverizzazione, e la sua polvere è di colore rosso ocra vivo. Bruciata in un crogiolo dà odore di corno, ed infine lascia un residuo bruno il quale, umettato con nitrato ammonico, persiste, e, sciolto in acido, dà tutte le reazioni del ferro. I saggi speciali eseguiti bruciandola con biossido di sodio escludono la presenza del fosforo e dello zolfo. Sicchè l'ocreina è composta di carbonio, idrogeno ossigeno, azoto e ferro.

Al microscopio si presenta in masse rosso vivo amorfe, senza nessun punto cristallino. Noi tentammo di produrre, ove mai vi fosse dell'ematina, i cristalli di emina con acido acetico e cloruro sodico, seguendo differenti metodi, ma la ricerca rimase sempre negativa perchè nell'acido acetico anche a caldo questa sostanza

non si scioglie, per cui dopo il compimento del saggio al microscopio non si osservarono mai cristalli di emina.

L'ocreina è completamente insolubile in acqua, come pure in alcool, etere, cloroformio e solfuro di carbonio.

Quando all'alcool però si aggiunge due o tre goccie di acido cloridrico o solforico diluito, in piccola quantità si scioglie, dando una soluzione leggermente colorata.

Nell'acido solforico diluito o concentrato a freddo è pochissimo solubile; a bagno maria si scioglie in un liquido rosso bruno e col raffreddamento si depone allo stato gelatinoso.

Nell'acido cloridrico diluito al 7 % è quasi insolubi e tanto a freddo che a caldo; nell'acido concentrato a freddo è insolubile mentre a bagno maria si scioglie in un liquido rosso bruno.

Nell'acido acetico diluito, come in quello glaciale la sostanza si rigonfia, e prende l'aspetto gelatinoso, ma rimane quasi del tutto insolubile tanto a freddo che a caldo, prendendo la soluzione una leggera tinta rosa.

Nelle soluzioni di soda caustica sia diluita al 0,5 % che concentrata al 10 % a freddo si scioglie lentamente, più rapidamente a caldo, dando un liquido dicroico, verde per trasparenza, rosso per riflessione.

Nelle soluzioni di ammoniaca tanto concentrate che diluite è completamente insolubile.

Le determinazioni di carbonio, idrogeno, azoto e ferro furono sempre eseguite sopra sostanza ottenuta da preparazioni diverse. Il ferro era determinato bruciando un peso noto di sostanza in un crogiuolo di porcellana, e riprendendo il residuo della calcinazione tante volte con nitrato ammonico sino a peso costante. Il ferro era sempre controllato sciogliendo il residuo della calcinazione in acido solforico concentrato, riducendo la soluzione con zinco in atmosfera di anidride carbonica, e titolando il sale ferroso con permanganato $N/_{100}$.

I. Gr. 1,8518 di ocreina hanno dato di Fe gr. 0,01677.
II. Gr. 0,8489 di ocreina hanno dato di Fe gr. 0,007826.
III. Gr. 0,6869 di ocreina hanno dato di Fe gr. 0,006596.
IV. Gr. 0,5175 di ocreina hanno dato di Fe gr. 0,0045279.
V. Gr. 0,5956 di ocreina hanno dato di Fe gr. 0,005031.

I. Gr. 0,2470 di ocreina hanno dato di CO_2 gr. 0,5016 e di H_2O gr. 0,1823.

II. Gr. 0,2780 di ocreina hanno dato di CO_2 gr. 05635 e di H_2O gr. 0,2046.

III. Gr. 0,1977 di ocreina hanno dato di CO_2 gr. 0,4026 e di H_2O gr. 0,1436.

IV. Gr. 0,2276 di ocreina hanno dato di CO_2 gr. 0,4612 e di H_2O gr. 0,1665.

I. Gr. 0,1539 di ocreina hanno dato di N in peso a 0° e 760 mm. gr. 0,02709.

II. Gr. 0,1706 di ocreina hanno dato di N in peso a 0° e 760 mm. gr. 0.03041.

I. Fe % 0,90. C » 55.38. H » 8.17. N » 17,60.

II. Fe % 0,92. C » 55,25. H » 8.16. N » 17,82.

III. Fe % 0,96. C » 55,54. H » 8,07.

IV. Fe % 0.87. C » 55.26. H » 8.12.

V. Fe % 0,84.

Media delle analisi.

Fe % 0,898.
C » 55,35.
H » 8,13.
N » 17,71.

La composizione centesimale dell'ocreina è quindi:

C 55,35.
H 8,13.
N 17,71.
Fe 0,898.
O 17,912.

La formula dell'ocreina è quindi C_{288} H_{508} N_{79} O_{70} Fe.

Importante è il comportamento dell'ocreina allo spettroscopio.

Le sue soluzioni acide e quelle alcaline danno ano spettro molto caratteristico, di cui ci occuperemo in altra pubblicazione.

Per ora ci limiteremo a parlare del comportamento delle soluzioni alcaline diluitissime di ocreina.

Abbiamo sopra esposto che questa sostanza è solubile nelle soluzioni al 10 % e 0,50 di idrato sodico, dando un liquido intensamente colorato in verde per trasparenza e rosso per riflessione.

Se noi invece in una soluzione di idrato sodico tanto fortemente diluita che reagisca debolmente con le carte di tornasole, introduciamo un poco di ocreina, questa a freddo non si scioglie in modo apprezzabile; ma se si scalda a bagno maria insistendo con l'agitazione, dopo qualche ora delle piccole quantità si disciolgono, ed il liquido prende una tinta verde per trasparenza e rossa per riflessione. Questa soluzione osservata direttamente allo spettroscopio o per mezzo della fotografia presenta uno spettro caratterizzato da due bande, una nel rosso $\lambda = 650$ a $\lambda = 632$, ed una nel verde azzurro $\lambda = 510$ a $\lambda = 490$.

Questo spettro è identico a quello che si ottiene, e che da uno di noi insieme col dott. Giuganino [1] fu descritto, tutte le volte che la biotossina reagisce sulla ossiemoglobina o sul sangue.

Si deve quindi concludere che, quando la tossina reagisce sul pigmento del sangue, una piccolissima parte dell'ocreina, che si separa, si scioglie nel liquido leggermente alcalino, dando uno spettro di quattro bande, comprese quelle dell'ossiemoglobina, che i suddetti Autori chiamarono spettro misto, e, quando la reazione è del tutto finita, allora compare quello spettro, che gli stessi chiamarono spettro finale, e che non è altro che quello dell'ocreina.

Mentre noi ci riserbiamo il campo dello studio di questa interessante reazione della biotossina sulla ossiemoglobina, ci permettiamo osservare che per la suddetta reazione questo pigmento si presenta come dimostreremo in seguito in un aspetto completamente nuovo, perchè non si formano tracce di quei prodotti che costituivano la base della classica scissione della ossiemoglobina in ematina e globina.

[1] Arch. di Fisiol. Vol. VIII. Fasc. I. Novembre 1909. Bollett. della R. Accademia medica di Genova XXIV 5-6 1909 Pathologica 1909 - 23 25 26.

Sulla picrotossina.

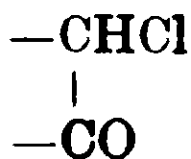
Nota di F. ANGELICO.

(Giunta il 16 giugno 1911).

In una nota precedente [1] ho dimostrato come dalla picrotina, e dalla picrotossinina per azione dell'acido cloridrico diluito in tubo chiuso a 170 — 180° si arriva ad un chetone alogenato della formula

$$C_{14}H_{15}ClO_3$$

del quale ne fu preparato il corrispondente osazone dimostrando in tal modo l'esistenza dell'aggruppamento.

$$\begin{array}{l}-CHCl \\ \quad | \\ -CO\end{array}$$

Questo chetone che mostrasi resistentissimo al permanganato potassico a caldo in mezzo alcalino ed all'acido cromico in presenza di acido solforico al 25 %, e che rimane anche intatto scaldato in tubo chiuso a 200° con acido cloridrico fumante, si ottiene con rendimenti scarsissimi, per quanto si mutino le condizioni d'esperienza, giacchè essi non superano più del 2 %, formandosi notevole quantità di resine accompagnate da altri prodotti di cui uno di natura acida, ma sempre in proporzione molto limitate.

La sua formazione effettuandosi tanto dalla picrotina che dalla picrotossinina è valsa a stabilire che questi due componenti della picrotossina del commercio hanno *lo stesso nucleo fondamentale.*

Or siccome precedentemente studiando l'azione dell'acido iodidrico in presenza di fosforo rosso sulla picrotina ero riuscito ad isolare, oltre ad un acido della formola $C_{15}H_{18}O_4$ già descritto molti anni or sono [2] da Oglialoro e Forte, un chetone della formula $C_{14}H_{16}O_3$ ho dato la preferenza a questo metodo il quale mi ha permesso di utilizzare l'acido suddetto per alcune ricerche che esporrò.

Anche questa reazione è molto complessa giacchè oltre ai pro·

(1) Rendiconti Accademia Lincei vol. 19. I semestre p. 376.
(2) Gazzetta Chimica Italiana 1891 vol. 21, p. 214.

dotti suddetti, se ne formano altri tre che pel momento non ho studiato disponendone solo di piccole quantità.

Si comprende facilmente come questo frazionamento di molecola importi difficoltà di separazione e notevole perdita di materiale di ricerca e di tempo.

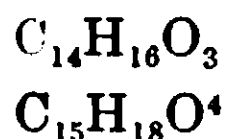
Praticando la stessa reazione sulla picrotossinina si arriva anche in questi casi agli identici prodotti e quindi si ha una nuova conferma che *lo stesso nucleo fondamentale* è contenuto nella picrotina $C_{15}H_{18}O_7$ e nella picrotossinina $C_{15}H_{16}O_6$.

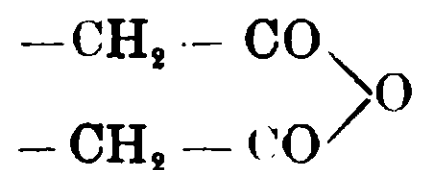
Come a suo tempo posi in rilievo, questa reazione dell'acido iodidrico, appena il liquido è caldo, si inizia con uno sviluppo tumultuoso di gas ed a me è sembrato interessante studiarne la natura, nell'intendimento di poter dedurre qualche conclusione per l'esistenza di qualche aggruppamento che assieme a quanto esposi in una nota precedente (¹) potessse portare nuova luce sulla struttura di questa complessa sostanza.

Raccogliendo infatti i gas che si svolgono durante il periodo tumultuoso, dapprima si notano notevoli quantità di anidride carbonica, assieme a piccole di ossido di carbonio, cessato questo inizio di reazione vivace per riscaldamento, si hanno ancora piccole quantità di anidride carbonica, mentre aumentano quelle di ossido di carbonio.

Anche nel caso dell'azione dell'acido cloridrico in tubo chiuso si ha eliminazione di anidride carbonica.

Fermiamoci un momento a considerare i due prodotti isolati ed analizzati cioè il chetone e l'acido

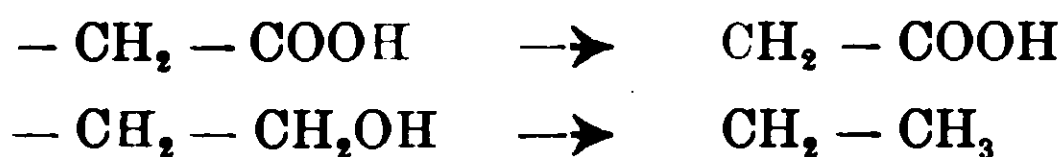
$$C_{14}H_{16}O_3$$
$$C_{15}H_{18}O^4$$

A me pare che la formazione di questi due prodotti possa facilmente prendere origine dell'aggruppamento

$$\begin{matrix} -CH_2 - CO \\ -CH_2 - CO \end{matrix} \!\!> O$$

Secondo questo modo di vedere il chetone deriverebbe dalla eliminazione di una molecola di anidride carbonica e per perdita

(¹) Loco citato.

di due molecole d'acqua, provenienti da due ossidrili contenuti nella picrotina.

La formazione dell'acido riposerebbe solamente su un processo di riduzione e di disidratazione, per cui in un primo tempo si formerebbe:

$$-CH_2-COOH \rightarrow CH_2-COOH$$
$$-CH_2-CH_2OH \rightarrow CH_2-CH_3$$

dal quale agguppamento per ulteriore riduzione prenderebbe origine il metile.

Questa interpretazione si presta bene a spiegare quella graduale demolizione della molecola da me osservata in una nota precedente (1).

Ed infatti variando la quantità di ossidante si arriva a questi acidi:

$C_{15}H_{18}O_4$ (acido di riduzione della picrotina e della picrotossinina)

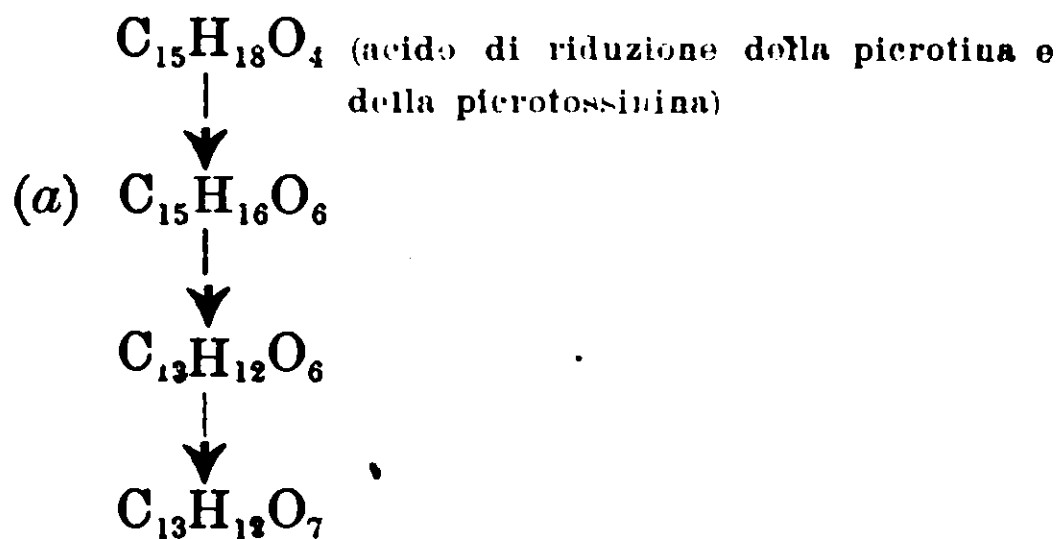
$\downarrow$

(*a*) $C_{15}H_{16}O_6$

$\downarrow$

$C_{13}H_{12}O_6$

$\downarrow$

$C_{13}H_{12}O_7$

quest'ultimo stabilissimo all'ossidazione con permanganato potassico in mezzo alcalino.

Il primo acido di ossidazione bicarbossilico (*a*) deriverebbe dall'ossidazione del metile, gli altri due dalla eliminazione di anidride carbonica e successiva ossidazione.

Da quest'ultimo acido $C_{13}H_{12}O_7$ come dirò in seguito per azione dell'acido cromico si passa ad un nuovo acido della formula.

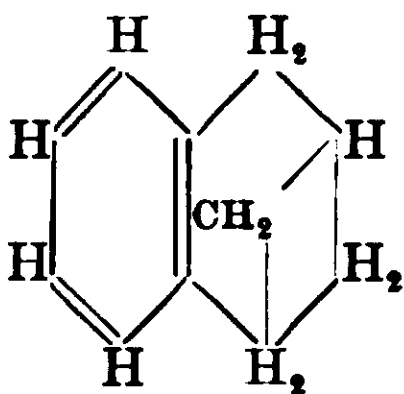
$$C_{12}H_{12}O_7$$

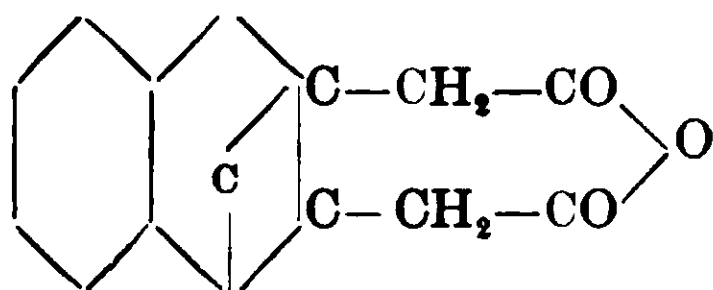
anch'esso bibasico ma che a differenza dei precedenti si mostra sensibile all'ossidazione in mezzo acido.

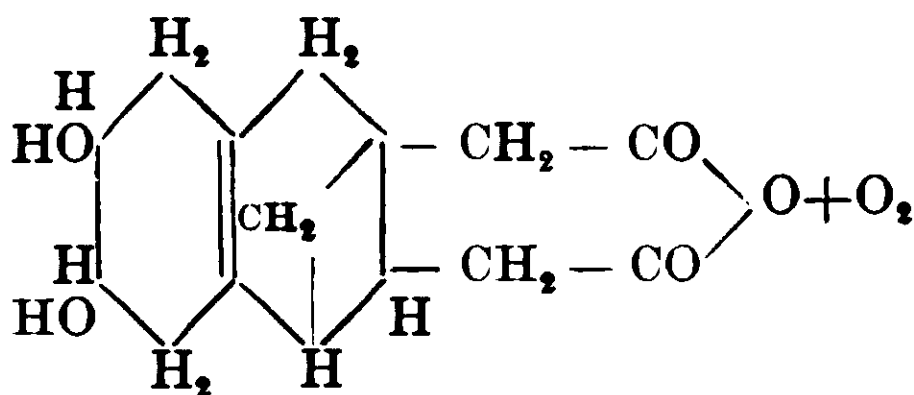
Questa graduale demolizione della molecola è certamente interessante, giacchè essa ci condurrà a prodotti noti dai quali sarà facile risalire mettendoci in grado di chiarire esattamente la struttura di questi prodotti.

(1) Gazz. chim., vol. 40, I sem., p. 391-403.

Or mettendo in accordo quanto avevo esposto nella precedente nota, con i fatti ora trovati cioè a dire che il nucleo fondamentale della picrotina e della picrotossinina deve considerarsi come appartenente alle serie dei derivati idronaftalinici, per cui fu dato lo schema:

H H_2
H H
CH_2
H H_2
H H_2

per i due prodotti che formano la picrotossina ne verrebbe fuori la struttura:

$C-CH_2-CO$
C O
$C-CH_2-CO$

e siccome la picrotina ha la formula $C_{15}H_{18}O_7$ essa in origine sarebbe da considerarsi come un derivato della ottoidronaftalina, avente due ossidrili [1] (perchè dà un derivato diacetilico) e la sua struttura potrebbe rappresentarsi:

H_2 H_2
H
HO $-CH_2-CO$
CH_2 $O+O_2$
H $-CH_2-CO$
HO H
H_2 H

La picrotossinina invece che contiene una molecola di acqua in meno, $C_{15}H_{16}O_6$, avrebbe un solo ossidrile ed un doppio legame in più, sarebbe quindi un composto non saturo e ciò spiega la facile ossidabilità. Anche in essa bisogna ammettere l'essistenza dei due atomi di ossigeno a funzione ignota giacchè tanto per l'azione dell'acido cloridrico in tubo chiuso, quanto per azione dell'acido iodidrico *genera gl'identici prodotti.* Sarebbe un derivato dell'esaidronaftalina.

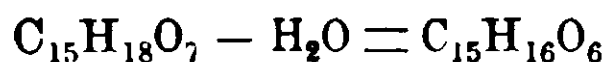
[1] La posizione degli ossidrili rimane da stabilirsi.

Allo scopo di chiarire la funzione di queste due atomi di ossigeno che rimangono sempre intatti nella molecola io ho istituito una serie di prove con vari prodotti, impiegando il pentacloruro di fosforo [1], senza però pervenire a risultati soddisfacenti. L'acido monocarbossilico $C_{15}H_{18}C_4$. rimane in massima parte inalterato anche scaldando in bagno a 150°, il chetone alogenato fornisce un prodotto oleoso clorurato, che non è stato possibile purificarlo, nè per distillazione nè per forte raffreddamento nè con impiego di solventi, dopo quattro mesi si è mantenuto sempre sciropposo, soltanto ho potuto osservare che è chetonico giacchè dà un fenilidrazone, che già durante la filtrazione si altera, anche operando a freddo, assieme a questo prodotto se ne forma in piccola quantità un'altro che cristallizzato fonde a 168-196°. Allo stesso risultato si arriva sottoponendo il chetone non alogenato, $C_{14}H_{16}O_3$, e che si ottiene nell'azione dell'acido iodidrico. In questo caso però ho potuto avere una quantità sufficiente di sostanza fusibile a 168-169°, e le analisi conducono ad un composto proveniente dall'unione di due molecole di chetone meno una molecola di acqua $C_{28}H_{26}Cl_2O_3$.

Lo stesso chetone sottoposto a distillazione secca con polvere di zinco fornisce solo in tracce probabilmente un idrocarburo, di cui il picrato fonde 205-206°; non mi è stato possibile averne in quantità tale da farne un'analisi.

Però procedendo per esclusione, io credo ohe la presenza di questi due atomi di ossigeno possono rappresentarsi in due modi, dei quali uno a me sembra più probabile.

[1] Recentemente Paul Hormann (Berlin Berichte 41, 1910 p. 1903) studiando l'azione del pentacloruro di fosforo sulla picrotina in soluzione cloroformica ottiene un prodotto di anidrificazione isomero alla picrotossinina che fonde a 317°.

$$C_{15}H_{18}O_7 - H_2O = C_{15}H_{16}O_6$$

La eliminazione dell'acqua avviene tra un ossidrile ed un idrogeno giacchè il nuovo composto dà un monobenzoilderivato.

Questa anidropicrotina per trattamento con soda per acidificazione dà un acido monobasico $C_{15}H_{18}O_7 \, ^1/_2 \, H_2O$.

Non è improbabile che il suddetto composto sia identico al cosidetto *picrotosside*, di Paternò ed Oglialoro, ottenuto per azione dell'acido cloridrico gassoso, e del cloruro d'acetile sulla picrotossina. (Gazzetta Chimica Italiana vol. 6°, 1876, p. 533).

Essi non sono ossidrilici. nè aldeidici, nè chetonici, non appartengono a nuclei pironici. data la stabilità di questi acidi agli alcali fissi ed all'ammoniaca anche in tubo chiuso

Resterebbe a prendersi in considerazione, prima, che essi si trovino nell'interno d'un nucleo sotto forma di perossido, ma tale disposizione se vien giustificata abbastanza dalla forte stabilità ai mezzi ossidanti, non si spiega come mai essi resistano a forti processi di riduzione (acido iodidrioo e fosforo rosso).

Altra disposizione possibile sarebbe quella che formassero un aggruppamento ossimetilenico ma nell'interno d'un nucleo, a guisa di ponte, giacchè se facessero parte di catene laterali non sarebbe possibile la loro resistenza ai mezzi acidi (acido cloridrico fumante in tubo chiuso ed acido iodidrico a ricadere per dieci ore).

Questa supposizione trova anche appoggio dal fatto che nessuno degli acidi ottenuti è malonico, giacchè l'acido $C_{13}H_{12}O_7$ che si decompone a 175° (punto di decomposizione compreso nei limiti (160-180°) degli acidi malonici bisostituiti) [1], non dà anidride carbonica.

Quest'acido però stabilissimo al permanganuto potassico in mezzo alcalino, si ossida con acido cromico in soluzione solforica al 25 $^0/_0$ fornendone un altro precedentemente cennato della formula $C_{12}H_{12}O_7$ facilmente ossidabile, probabilmente perchè si elimina il metile con formazione di doppi legami. Esso è bibasico.

Sarebbe stato mio desiderio di studiare i processi di successiva ossidazione di quest'acido, ma i rendimenti sono così scoraggianti da non permettermi pel momento a proseguire per questa via.

Son ricorso quindi al nitroacido $C_{13}H_{15}NO_5$ da me preparato e descritto nella nota precedente [2].

Questa sostanza che si ottiene facilmente dall'acido $C_{15}H_{18}O_4$ per azione del miscuglio nitrico-solforico, e che è sempre accompagnata da piccole quantità di un altro prodotto, meno ossidato insolubile in alcali e che fonde a 86-87°, è stabilissimo al permanganato. all'acido cromico. ed all'acido nitrico.

(1) Lehrburch der organischen chemie. Meyer und Jocobson I. Edizione 1893, p. 655.

(2) Rendiconti Accademia Lincei, vol. 19, 1° semestre p. 479.

Se però esso vien ridotto con solfuro ammonico a caldo si trasforma nell'amminoacido corrispondente che cristallizzato dall'acqua fonde a 175°-176°.

Quest'ultimo è molto sensibile all'azione ossidante del permanganato, ed operando dapprima con ghiaccio, e poscia lasciando qualche giorno in contatto con eccesso di ossidante a temperatura ordinaria, sempre con rendimento piccolissimo fornisce un bellissimo acido che dal benzolo si ha in aghetti che fondono a 95°. Dà un bel sale d'argento in base al quale si deduce che è un acido tribasico.

PARTE SPERIMENTALE

Azione dell'acido iodidrico e fosforo rosso sulla picrotina e sulla picrotossinina.

L'azione dell'acido iodidrico e del fosforo rosso tanto sulla picrotina quanto sulla picrotossinina fu effettuata nello stesso modo, soltanto, mentre per ogni 10 grammi della prima impiegavo gr. 40 di acido iodidrico, per la seconda, che ha un atomo di ossigeno in meno, usavo gr. 35 di acido.

Il fosforo gr. 4 lo lasciavo costante in ambedue i prodotti.

La reazione si svolge in modo identico e perciò trovai più conveniente impiegare direttamente la picrotossina del commercio.

Come già dissi in una nota precedente, la reazione, appena il liquido si scalda, si inizia con forte sviluppo gassoso che dura per circa 10 minuti e facendo gorgogliare i gas; prima attraverso una soluzione di cloruro di palladio e poi in acqua di barite nella prima boccia di lavaggio si ha lieve imbrunimento per l'ossido di carbonio mentre nella seconda boccia si ha abbondante formazione di carbonato di bario. Cessato questo periodo tumultuoso si scalda a fiamma diretta continuando così per 10 ore, durante le quali seguita a svolgersi, ma in piccola quantità anidride carbonica, mentre aumenta l'ossido di carbonio.

Questa reazione è molto complessa e la separazione dei diversi corpi richiede molto tempo. Il prodotto della reazione si tratta con acqua, in tal modo lasciando in riposo per alcune ore il prodotto denso di color rosso bruno si attacca alle pareti del pallone ed il liquido si chiarifica. Separando per decantazione il

liquido acquoso, il residuo si dibatte con etere, il quale vien liberato dall'iodio con soluzione di acido solforoso, poscia si agita con soluzione di soda caustica, che asporta i prodotti di natura acida. Acidificando si separa l'acido $C_{15}H_{18}O_4$ fusibile a 135° quando è puro, e per renderlo tale viene cristallizzato due volte dal benzolo, le acque madri per forte concentrazione lasciano separare, dopo alcuni giorni di riposo. altra porzione di acido, ma in soluzione trattengono un'altro sciropposo che anche dopo vari mesi, tale si mantiene; non mi fu possibile purificarlo per quanti tentativi io abbia fatto. Non è chetonico nè aldeidico, e si mostra abbastanza stabile al permanganato potassico.

L'etere che tiene in soluzione gli altri prodotti si lava con acqua e poscia si distilla, il residuo di color giallo e che possiede forte fluorescenza azzurra, che poi colla purificazione scompare, si sottopone per varie ore. alla distillazione a vapor d'acqua, si ha così un prodotto incolore pesante, che contiene iodo, ma trattasi senza dubbio di un miscuglio, giacchè da 130 fino a 300° non mostra delle porzioni con punto di ebullizione costante. Ricercai accuratamente se vi fosse olururo di metilene provveniente dalla rottura del ponte, ma non mi fu dato di riscontrarlo.

Nel pallone in cui si è effettuata la distillazione a vapor di acqua rimane un liquido denso, non fluorescente, che liberato dall'acqua e sciolto in alcool con cloridrato d'idrossilammina e carbonato di sodio dà un'ossima che purificata dall'alcool fonde a 210° ed è quella corrispondente al chetone $C_{14}H_{16}O_3$ composto che prende origine dalla eliminazione di anidride carbonica ed acqua egualmente a quanto avviene nell'azione dell'acido cloridrico in tubo chiuso, soltanto in questo caso che il chetone è alogenàto: $C_{14}H_{15}ClO_3$ L'ossima però è molle e per purificarla dapprima si scaccia per distillazione l'alcool, in tal modo essa solidifica, si separa per decantazione l'acqua e poscia vi si aggiunge dell'etere, nel qual solvente l'ossima è insolubile, mentre invece passa in soluzione un altro prodotto che si ha in piccola quantità, di difficile purificazione; dopo due mesi si mantiene come denso sciroppo.

Azione del pentacloruro di fosforo sul chetone alogenato $C_{14}H^{1}_{1}ClO_{8}$ e sull'altro $C_{14}H_{16}O_{3}$

Questa reazione fu praticata nella speranza di poter chiarire la funzione dei due atomi di ossigeno ignoti, essendo il terzo chetonico. A tale scopo il chetone ben secco fu mescolato con tre volte il suo peso di pentacloruro di fosforo e poscia si riscaldò a b. m. fino a fusione completa della massa.

Dopo raffreddamento aggiunsi del ghiaccio, si separò in tal modo una sostanza di color bruno, come massa densa.

Per trattamento con etere passò in soluzione, ed evaporato il solvente, dopo aver lavato varie volto con acqua fino a reazione neutra, il residuo non fu possibile cristallizzarlo, solo aumettando la massa con alcool, essa passa in soluzione e lasciando in riposo per alcuni giorni si separa una bella sostanza bianca cristallina poco solubile in alcool e che fonde a 168-169°.

Questo corpo si ottiene da ambedue i chetoni, la parte solubile in alcool non cristallizza, non passa al vapor d'acqua, e distillata anche nel vuoto dà segni evidenti di decomposizione Con acetato di fenilidrazina dà un idrazone pochissimo stabile. Viceversa il prodotto poco solubile in alcool, depurato da questo solvente, fonde nettamente a 168-169° ed all'analisi fornì numeri che conducono alla formula $C_{28}H_{26}Cl_{2}O_{3}$.

Calcolato: C 69,85, H 5,41, Cl 14 76; trovato: C 70,00, H 5,35, Cl 14,58.

La distillazione secca col polvere di zinco fornì solo tracce di idrocarburo, giacchè ebbi un picrato che fonde a 205-206°.

Ossidazione dell'acido $C_{12}H_{12}O_{7}$

Quest'acido si ottiene come esposi in una nota precedente (1) ossidando a lungo con permanganato potassico in soluzione alcalina l'acido di riduzione $C_{15}H_{18}O_{4}$. Esso si ottiene assieme ad altri due cioè $C_{15}H_{16}O_{6}$ e $C_{13}H_{12}O_{8}$. Di questi tre acidi il primo è poco solubile nell'acqua, gli altri due si sciolgono con grande facilità.

Ripetendo l'esperienza e cristallizzando l'acido $C_{15}H_{16}O_{6}$, nella speranza di poterlo utilizzare per qualche ricerca, giacchè si ottiene costantemente, mi fu dato di isolare in piccola quantità un

(1) Gazzetta Chimica, anno 1910, vol. 40, I, p. 391-403.

acido a 14 atomi di carbonio della formula $C_{14}H_{16}O_6$. Si cristallizza dall'acqua e si ottiene in aghetti splendenti che fondono inalterati a 180°.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato
C	60.08	60,31	60,00
H	6,05	6,11	5,71

L'acido bibasico $C_{13}H_{12}O_7$ fonde con decomposizione a 175° e però l'esperienza ha dimostrato che esso non è un derivato dell'acido malonico.

Sottoposto all'azione ossidante dell'acido cromico in presenza di acido solforico al 25 % impiegando per ogni molecola di sostanza la quantità di acido cromico corrispondente a tre atomi di ossigeno, ed estraendo con etere, si ottiene per evaporazione del solvente una bellissima sostanza bianca che cristallizzata dall'acqua si ha in aghetti sottilissimi che fondono con decomposizione a 289-290°.

Quest'acido è sensibile all'ossidazione, tanto che se s'impiega un eccesso di ossidante il suo rendimento diviene insignificante o quasi nullo. Esso è bibasico come ho potuto constatare dal suo sale d'argento, e le analisi conducono alla formula $C_{12}H_{12}O_7$.

Calcolato: C 53,73, H 4,50; trovato: C 54,08, H 4,52.

Il suo sale d'argento fu preparato neutralizzando esattamente la soluzione acquosa dell'acido puro con ammoniaca diluendo poscia con acqua, e poscia aggiungendovi soluzione di nitrato d'argento, si separa subito il sale fioccoso ma dopo pochi minuti si deposita al fondo della bevuta in minutissimi aghetti. E' quasi insolubile nell'acqua bollente e perciò fu analizzato dopo averlo messo a peso costante su acido solforico nel vuoto.

Calcolato per $C_{12}H_{10}O_7Ag_2$: Ag 44 81; trovato: 45.46.

Sarebbe stato interessante proseguire nell'ossidazione di quest'acido, ma la difficoltà di ottenere una discreta quantità dell'acido fusibile a 175° ($C_{13}H_{12}O_7$), non mi ha permesso di farlo cosa che mi riserbo, giacchè l'ulteriore demolizione di questa molecola dovrà, molto probabilmente, condurre a derivati aromatici.

Partendo così dall'acido $C_{15}H_{18}O_4$, l'ossidazione procede gra-

duale fino a che vi sono catene laterali senza che venga intaccato il nucleo idronaftalinico.

Così si ha la serie di questi acidi:

$C_{15}H_{18}O_4$. $C_{15}H_{16}O_6$. $C_{14}H_{16}O_6$. $C_{13}H_{12}O_6$. $C_{13}H_{12}O_7$. $C_{12}H_{12}O_7$.

Riduzione del nitroacido $C_{13}H_{15}NO_5$.

Contemporaneamente a queste ricerche ho continuato lo studio del nitroacido che si ottiene per azione del miscuglio nitricosolforico. Però questo non è il solo prodotto che si ottiene da questa reazione, giacchè si forma costantemente un'altra sostanza insolubile in alcali e che cristallizzata varie volte dall'alcool fonde a 86-87°.

Questo corpo per azione ulteriore di miscuglio di acido nitrico e solforico rimane inalterato anche operando a b. m.

Le sue analisi dimostrano che si tratta di un composto meno ossidato del nitroacido. Il prodotto messo a peso costante nel vuoto su acido solforico fornì i seguenti numeri:

	Trovato				
	I	II	III	IV	(1)
C	60,69	60,20	—	—	
H	6.30	6,20	—	—	
N	—	—	4,46	4,18	

La riduzione del nitroacido si effettuò con solfuro ammonico. A tale scopo esso venne sciolto in ammoniaca e poscia saturato con idrogeno solforato, ponendo a ricadare, dopo poco tempo il liquido di color rosso bruno diviene quasi incolore è si separa assieme a notevole quantità di solfo, parte dell'amminoacido formatosi. La massa messa ad evaporare a secchezza e ripresa con acqua bollente, per raffreddamento lascia separare l'acido di riduzione in lunghi aghi quasi bianchi che fondono a 175°-176° e che all'analisi fornì numeri concordanti con la formula $C_{13}H_{17}NO_3 . H_2O$.

Calcolato: C 61,66, H 7,48, N 3,53; trovato: C 62,17, H 7.90, N 5,05.

(1) Per quanto la sostanza mostri un punto di fusione netto e le analisi siano concordanti, non mi è stato possibile ricavarne una formula.

Ossidazione dell'amminoacido.

Mentre che il nitroacido è resistentissimo all'azione degli ossidanti, il suo prodotto di riduzione si ossida anche a freddo; per ogni grammo di nitroacido s'impiegarono quattro grammi di permanganato potassico.

La riduzione fu praticata, sul prodotto direttamente ottenuto dopo aver separato lo solfo e ripreso con poca soda caustica, giacchè il sale ammonico non è stabile e perde ammoniaca.

L'ossidazione si inizia raffreddando bene con ghiaccio e facendo cadere la soluzione di permanganato potassico fredda goccia a goccia. Raggiunta in queste condizioni la stabilità si aggiunge ancora un po' di ossidante e si lascia per due giorni in riposo, trascorsi i quali si scalda per un'ora a b. m. decolorando l'eccesso di permanganato con qualche goccia di alcool metilico.

Si filtra lavando il residuo con acqua calda, il filtrato viene evaporato a piccolo volume, e si presenta di color rosso arancione. Acidificando il liquido s'intorbida e lentamente si separa una piccolissima quantità di sostanza aderente alle pareti che poi solidifica. Estraendo con etere circa 20 volte, dopo aver saturato con solfato ammonico, si ha un denso sciroppo di color rosso bruno. Ripreso con acqua in cui rimane una piccola porzione di sostanza indisciolta, si filtra ed il filtrato si evapora a b. m. riprendendo più volte con acqua per eliminare gli acidi grassi volatili. In tal modo evaporando a piccolissimo volume per raffreddamento la massa solidifica, ma il prodotto è molto impuro.

La depurazione fu praticata stendendo prima su lastra porosa e poi cristallizzando il residuo più volte dal benzolo nel qual solvente è poco solubile. Si ottiene in tal modo in minutissimi aghetti che fondono inalterati a 95°.

Dà un sale d'argento che, cristallizzato dall'acqua bollente, si ottiene in minutissimi cristalli. Le analisi eseguite sia sull'acido che sul sale di argento conducono alla formula $C_7K_{10}O_6$.

L'acido è tribasico.

Calcolato: C 44,21, H 5,26; trovato C 44,29, H 6,11 [1].

[1] La differenza per l'idrogeno va al di là dei limiti, ma non mi fu possibile ripeterne l'analisi per mancanza di materiale; la sostanza è un po' igroscopica.

Gr. 0,2329 di sale diedero gr. 0,1468 di Ag.

Calcolato per $C_7H_7O_6Ag_3$: Ag 63,40; trovato Ag: 63,03.

La piccola quantità di sostanza non mi permise di studiarla ciò che farò assieme ad altre ricerche che ho in corso.

Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo, ottobre 1910.

La presenza del furfurolo come un indizio di frode per alcune bevande alcooliche fermentate.

V. PASQUERO e A. CAPPA

(Giunta il 9 aprile 1911).

In una precedente nota [1] pubblicata da uno di noi in collaborazione colla dottoressa Wautrain Cavagnari, si è dimostrato che il furfurolo che si forma nella distillazione diretta di un vino, dovuto all'azione del calore e degli acidi sui carboidrati contenuti nel vino stesso, non si riscontra più allorquando la distillazione venga eseguita previa neutralizzazione dell'acidità del vino con poltiglia fatta con carbonato di magnesio. Si è messo altresì in evidenza che se si distilla in vino bianco addizionato di caramele, avendo cura di neutralizzare prima l'acidità del vino, nel distillato ricompare il furfurolo contenuto nel caramele aggiunto.

In base a tali risultati credemmo di poter utilizzare, come prima indagine, la reazione con l'acetato di anilina per ricercare nei distillati di alcune bevande fermentate, specialmente nelle birre e vini bianchi, il furfurolo proveniente dal caramele ove questo fosse stato, come è di uso frequente, aggiunto coll' intento di colorare ovvero di rinforzare il colore della bevanda, come da una alcoolizzazione fatta con alcool etilico, il quale, sia che esso provenga dalla distillazione del vino, sia che provenga dai cereali, trovasi spessissimo impuro per siffatta aldeide. E non è infrequente il caso, in cui, per mascherare una frode, in ispecie un forte annacqua-

[1] V. Pasquero e Wautrain Cavagnari. — Sul valore del furfurolo nel coefficiente delle impurezze nelle acquaviti. -- Atti della Soc. Lig. di Scienze Naturali Voi. XX, 1909.

mento della bevanda stessa, queste aggiunte vengano contemporancamente praticate.

Scaturisce perciò ohe la ricerca del furfurolo si possa altresì estendere ai vini rossi, ove l'alcoolizzazione viene eseguita su vasta scala dai manipolatori di vino, collo scopo di occultare l'acqua senza scrupoli aggiunta.

Per la ricerca di cui sopra ci siamo serviti di birre di diversa qualità e provenienza avute cortesemente da importatori e rappresentanti. I vini bianchi e rossi ci vennero gentilmente forniti da stimati produttori per cui nessun dubbio sulla genuinità dei diversi campioni, qualcuno però venne acquistato nei diversi spacci di vino.

Ecco il procedimento seguito:

Birre.

500 cc: di birra venivano versati in un pallone della capacità di circa un litro. agitandoli frequentemente allo scopo di eliminare più che fosse possibile l'anidride carbonica.

In quattro palloncini graduali si misuravano 100 cc: di birra, della quale si prendeva la temperatura, indi venivano versati in quattro palloni a fondo sferico della capacità di circa 300 cc: che segnavamo coi numeri 1-2-3-4, introducendovi poi due pezzetti i di pietra pomice lavata e calcinata.

La distillazione veniva effettuata piuttosto rapidamente, cercando però di evitare un soprariscaldamento delle pareti laterali del palloncino, e con un comune apparecchio distillatorio, colla variante però che il tubo adduttore. ripiegato a squadra, era mantenuto inclinato verso il refrigerante collocato verticalmente, ed il tratto di squadra che dal pallone arrivava all'inizio della curvatura appositamente tenuta molto accentuata, non superava i 5 cm., ciò coll'evidente scopo di avere il minor riflusso possibile.

Per il pallone n. 1 si procedeva alla distillazione direttamente; per quello n. 2 la distillazione veniva eseguita dopo avere neutralizzata l'acidità della birra con poltiglia fatta spappolando del carbonato di magnesio con acqua distillata. cercando di ottenere un liquido piuttosto debolmente alcalino. Per il n. 3 alla distillazione si procedeva quando, dopo neutralizzazione dell'acidità erano stati aggiunti alcuni cc: di soluzione di caramele da noi preparato e che per distillazione con acqua alcoolizzata presentava la reazione del

furfurolo. Infine il contenuto del pallone n. 4 veniva distillato dopo la neutralizzazione dell'acidità e dopo averlo addizionato con 4-5 cc: di alcool etilico commerciale prima esaminato, e nel quale si erano riscontrate tracce molto sensibili di furfurolo.

In tutte le quattro distillazioni si raccoglievano sempre 75 cc: di liquido.

Si riportavano i distillati alla temperatura iniziale della birra, si completava il volume di 100 cc: con acqua distillata, determinandone poscia il grado alcoolico a $+ 15^0$C. servendoci per tale scopo del distillato n. 2 come il più idoneo.

Dopo la presa del grado alcoolico in quattro adatti cilindretti graduati e a turacciolo smerigliato, collocati su foglio di carta bianca, si misuravano 20 cc: di ciascun distillato, 2 cc: di acido acetico glaciale esente di furfurolo, indi si aggiungeva ad ognuno 5 gocce di anilina incolora e si agitava.

Osservati dopo quindici minuti circa, attraverso la colonna liquida, avemmo sempre a notare che nei distillati n. 1 si aveva sempre la presenza di tracce minime di furfurolo, le quali si rivelavano dalla debolissima, ma sempre, rosea colorazione assunta dal liquido, la quale si rendeva più manifesta per l'aggiunta di 5 cc. di alcool a 95^0 esente ben inteso di furfurolo.

Nei distillati n. 2 la reazione era completamente negativa; in quelli invece n. 3 e 4 la reazione appariva evidentissima.

Diamo nel seguente prospetto i risultati avuti dalle diverse birre.

	Qualità della Birra	Grado alcoolico in volume a + 15° C.	FURFUROLO sui distillato diretto	sui distillato dopo neutralizzazione della birra	sul distillato dopo neutralizzaz. della birra e addizione di caramele	sul distillato dopo neutralizzaz. della birra e addizione di alcool contenente furfurolo.
1	Monaco bianca	4,30	tracce minime	assente	presente	presente
2	Monaco scura	4,40	id.	id.	id.	id.
3	Pilsen	4.30	id.	id.	id.	id.
4	Cervisia bianca	5,90	id.	id.	id.	id.
5	» scura	5.25	id.	id.	id.	id.
6	Busalla bianca	3,90	id.	id.	id.	id.
7	» scura	4,10	id.	id.	id.	id.
8	Asti bianca	4,80	id.	id.	id.	id.
9	» scura	4.70	id.	id.	id	id.
10	Torino bianca	5,10	id.	id.	id.	id.
11	» scura	5,38	id.	id.	id.	id.
12	Alessand. bianca	3,95	id.	id.	id.	id.
13	» scura	4,20	id.	id.	id.	id.
14	Vienna scura	4,60	id.	id.	id.	id.
15	Gratz scura	4,35	id.	id.	id.	id.

I dati suesposti dimostrano, che la presenza del furfurolo riscontrata nei distillati n. 1, e cioè in quei liquidi ottenuti per distillazione con birra non neutralizzata, si deve certamente alla presenza di acidi liberi in ispecial modo all'acido lattico sempre contenuto nella birra, il quale, come l'acido tartarico, agendo a caldo sui carboidrati origina del furfurolo [1].

Che poi il furfurolo non preesistesse prima della distillazione è messo in evidenza dai distillati n. 2 ottenuti dalla distillazione della birra previamente neutralizzata. i quali si dimostrano esenti

[1] K. Förster Berichte 1882, I, pag. 322.

affatto di questa aldeide; mentre che quelli avuti da birra neutralizzata e addizionata di caramele e di alcool impuro davano marcatamente la reazione con l'acetato d'anilina.

Mentre erano in corso queste ricerche fummo incaricati di procedere all'analisi di tre campioni di birra, due bianche ed una scura.

Sopra a quest'ultima, oltre a tutte le altre ricerche e determinazioni che il caso richiedeva, cercammo, col metodo avanti descritto, il furfurolo, ottenendo tanto nel distillato diretto che in quello avuto dopo aver neutralizzato l'acidità della birra, la reazione positiva.

Il sospetto quindi della presenza del caramello c' indusse alla ricerca di questo col metodo Amthor, il quale ci dette la conferma [1] che la birra era stata colorata con siffatto mezzo allo scopo di mascherarne, come i qui appresso dati analitici hanno dimostrato, il forte annacquamento cui era stata sottoposta.

Caratteri organolettici: Torbida, sapore pressochè insipido.

Densità a +15°C		1,003
Alcool in volume a +15°C	p. %	2,15
Alcool in peso a +15°	»	1,69
Estratto secco a +100°C	»	1,71
Ceneri	»	0,072
Acidità totale in acido lattico	»	0,081
Zucchero riducente diretto in Maltosio	»	0,397
Zucchero riducente dopo inversione in glucosio	»	0,271
Sostanze azotate (N×6,25)	»	0,1874
Grado saccarometrico	»	5,09
Sostanze amare estranee		assenti
Agenti di conservazione		assenti
Furfurolo nel distillato diretto		presente
Furfurolo nel distillato dopo neutralizzazione dell'acidità		presente
Caramele (Metodo Amthor)		presente

[1] Dopo qualche tempo venimmo a conoscenza che il venditore stesso aveva dichiarato di avere aggiunto alla birra dello zucchero bruciato.

Vini bianchi.

Lo stesso procedimento venne eseguito per i vini bianchi, soltanto che si evitava lo sbattimento per quei vini non spumanti.

La tavola che segue dà i risultati avuti.

	Provenienza del vino	Grado alcoolico in volume a + 15° C.	FURFUROLO			
			Sul distillato diretto	Sul distillato dopo neutralizzazione del vino	Sul distillato dopo neutralizzaz. del vino e addizione di caramele	Sul distillato dopo neutralizzaz. del vino e addizione di alcool contenente furfurolo
			tracce forti	assente	presente	presente
1	Tagliolo secco	10,40	»	»	»	»
2	Belforte secco	10,60	»	»	»	»
3	Monterosso secco	10,90	»	»	»	»
4	Serravalle Scrivia secco	10,60	»	»	»	»
5	Polcevera secco	12,00	»	»	»	»
6	Coronata secco	11,80	»	»	»	»
7	id. secco?	11,40	»	tracce forti	—	—
8	Asti secco	11,90	tracce sensibili	assente	presente	presente
9	Tortona secco	11,10	»	»	»	»
10	Casteggio secco	11,20	»	»	»	»
11	Ceriana secco	9,80	»	»	»	»
12	Loano secco	10,10	»	»	»	»
13	Canelli spuman.	5,10	»	»	»	»
14	Asti spumante	4,70	»	»	»	»
15	Marsala Ingham	19,90	quantità forti	quantità forti	—	—
16	» S.O.M.Florio	19,40	»	»	—	—

Come si osserva dalla tavola che precede, il vino segnato col n. 7 dette, tanto nel distillato diretto che dopo neutralizzazione del vino, la presenza di forti traccie di furfurolo.

Questo vino che venne acquistato per qualità Coronata in una

pubblico esercizio, e perciò di provenienza sconosciuta, fu l'unico che non corrispose ai caratteri dei vini bianchi genuini esaminati.

Cercammo perciò in questo vino il caramele col metodo di Amthor, ma il risultato fu negativo. Convinti però che una frode dovesse esistere, procedemmo all'analisi, di cui diamo qui sotto i risultati.

Caretteri organolettici: Colore quasi del vino Marsala, di sapore acidulo e con odore alcoolico non grato.

Peso specifico a +15°C.			0,995
Estratto secco +100°C.	per litro	gr.	20,60
Ceneri	»	»	2,08
Acidità totale in acido tartarico . .	»	»	8,85
Glicerina	»	»	6,53
Alcool in volume a +15°C	»	»	114,00
Alcool in peso a +15°C	»	»	91,20
Alcalinità delle ceneri in K_2CO_3 . .	»	»	0,632
Bitartrato potassico	»	»	1,80
Solfati in K_2SO_4	»	»	1,20
Acido tartarico libero	»	»	1,80
Zucchero riducente diretto	»	»	2,93
Zucchero riducente	»	»	2,93
Nitrati col metodo Leone	quantità molto sensibili		
Rapporto glicerina-alcool			7,16
Rapporto alcool-glicerina			13,97

Questi risultati se ci costringono a dover dire che il vino non venne colorato con caramele nè addizionato di alcool, non essendo spostato il rapporto glicerina-alcool, dimostrano però sufficientemente una manipolazione avvenuta.

Uno sguardo ai caratteri organolettici, alla forte acidità totale, al forte quantitativo di acido tartarico libero, rispetto alla deficienza di bitartrato potassico e alla alcalinità delle ceneri, nonchè la presenza di sensibili quantità di nitrati è sufficiente per convincere che il vino è tutt'altro che genuino.

Infatti analogo comportamento sui distillati si ebbe per i duo vini Marsala segnati coi nn. 15 e 16, i quali, come è noto sono dei vini liquorosi e perciò sempre sottoposti a manipolazioni le più svariate.

Vini rossi.

Seguendo lo stesso procedimento come per i vini bianchi, tralasciando ben inteso la distillazione in presenza di caramele, ottenemmo i seguenti risultati.

	Provenienza del vino	Grado alcoolico in volume a + 15° C.	FURFUROLO Sul distillato diretto	Sul distillato dopo neutralizzaz. del vino	Sul distillato dopo neutralizzaz. del vino e addizione di alcool contenente furfurolo
			tracce sensibili	assente	presente
1	Monterosso Scrivia	11,00	»	»	»
2	Serravalle id.	11,20	»	»	»
3	Ovada	10,10	»	»	»
4	Elba	11,40	»	»	»
5	Tagliolo	11,30	»	»	»
6	Carpeneto	10,80	»	»	»
7	Belforte	11,00	»	»	»
8	Asti	11,60	»	»	»
9	Canelli	13,20	»	»	»
10	Agliano d'Asti	12,20	»	»	»
11	Ricaldone	10,70	»	»	»
12	Strevi	12,50	»	»	»
13	Molare	10,50	»	»	»
14	Castiglione Monfer.	9,30	»	»	»
15	Tiglieto d'Orba di 5 anni	13,80	assente	»	»
16	Ovada di 10 anni	16,95	»	»	»
17	Ovada di 20 anni	17,20	»	»	»

In questi vini osservammo di notevole, come del resto era da prevedersi, che i distillati diretti dei vini vecchi segnati coi nu-

meri 15-16-17 non presentavano la reazione pel furfurolo; ciò si comprende ammettendo che coll'invecchiamento avvenga una tra sformazione delle sostanze capaci di dare furfurolo mercè l'azione simultanea del calore e degli acidi del vino.

Da quanto abbiamo descritto emerge l'importanza che può avere la ricerca, in determinate condizioni, del furfurolo nelle suddette bevande.

Per quanto il numero dei campioni esaminati non sia stato molto numeroso nè molto svariate le qualità, pur tuttavia sono sufficienti a dimostrare che queste bevande genuine non si ottiene mai furfurolo quando si distilla con liquido neutro o debolmente alcalino.

Ora, se non è sempre possibile stabilire se la presenza del furfurolo sia dovuta piuttosto al caramele che ad una alcoolizzazione fatta con alcool impuro, giacchè questa frode può simultaneamente essere praticata, tuttavia la presenza di questa aldeide viene a stabilire l'anormalità della bevanda, e può perciò essere di guida all'analizzatore per la ricerca della sofisticazione mediante un'accurata analisi, ritenendo, come le surriferite, ricerche hanno dimostrato, e come il Förster [1] ammette, che il furfurolo non entra nei componenti normali di questi liquidi.

Il dubbio sollevato per le acquaviti, che queste possano asportare dalle botti che le contengono piccolissime quantità di furfurolo la cui formazione potrebbe derivare dal riscaldamento fatto subire alle doghe prima della costruzione dei recipienti, è qui fuori luogo inquantochè, prescindendo dalla qualità del liquido, nessuno ignora che simili recipienti, quando sono nuovi, vengono sempre sottoposti a speciali trattamenti e a ripetuti lavaggi prima di essere messi in uso.

L'utilità perciò di questa ricerca scaturisce evidente e noi la consigliamo ogni qualvolta si tratta di stabilire la genuinità specialmente di una birra o di un vino bianco, tenuto conto che essa non richiede speciali operazioni, servendo allo scopo il distillato della bevanda stata prima della distillazione neutralizzata con car-

[1] K. Föster l. c.

bonato di magnesio e che già ha servito per la determinazione del grado alcoolico.

Per lo stesso scopo abbiamo già in corso uno studio sopra aceti bianchi, e con una prossima nota comunicheremo i risultati.

Genova - Istituto di Chimica Farmaceutica -Dicembre 1910.

La Biotossina.
Ulteriori ricerche sperimentali;

di F. MARINO ZUCO. R. ONORATO e L. GIUGANINO.

(*Giunta il 9 aprile 1911*).

Dall'esperienze pubblicate da due di noi [1] risulta che.

1. la biotossina trovasi costantemente nelle urine dell'uomo e degli animali superiori carnivori ed erbivori in proporzione del 0,3-0,5 per litro;

2. trovasi pure in modo costante nel rene e nel sangue; perciò essa è una sotanza intimamente legata al ricambio materiale, la quale viene sottratta all'organismo dalle glandolo renali ed eliminata con le urine;

3. presenta. in tutti i casi. in cui è stata isolata. le stesse proprietà;

4. inoculata negli animali. determina quadri morbosi che molto si avvicinano a quelli dell'intossicazione uremica;

5. trovasi in quantità minore della normale nelle urine dei nefritici;

6. per tali ragioni è probabile che. non eliminata dai reni. accumulandosi nel sangue. contribuisca notevolmente ai sintomi dell'uremia.

In seguito [2] Marino Zuco e Giuganino dimostrarono che la biotossina, reagendo con OHb dà uno spettro speciale, caratterizzato da due bande d'assorbimento, l'una $\lambda = 650\ \mu\mu$ e $\lambda = 632\ \mu\mu$, l'altra fra $\lambda = 510\ \mu\mu$ e $\lambda = 490\ \mu\mu$.

[1] Marino Zuco e Onorato, Sulla Biotossina, Archivio di Fisiologia, vol. II, f. IV.

[2] Marino Zuco e Giuganino, Società Ligustica di Scienze Naturali vol. XX, f. II, 1909.

Tale reazione non solo è stata da essi dimostrata in vitro con soluzioni di sangue normale, e di OHb, ma fu pure riconosciuta nel sangue di animali avvelenati con biotossina.

Siccome nel primo lavoro si era dimostrato che la biotossina nei nefritici si elimina con le urine in quantità minore della normale e quindi si ha un accumulo di essa tossina nell'organismo e per conseguenza anche nel sangue circolante, abbiamo determinato delle lesioni renali per studiare spettroscopicamente il sangue degli animali d'esperimento.

Facemmo a tal uopo diverse serie di esperienze, nelle quali l'esame spettroscopico venne condotto con lo stesso metodo e la stessa tecnica che noi abbiamo distesamente esposto nella Memoria citata « Azione della biotossina sul sangue ».

I Serie.

Nella prima serie di animali si praticò la nefrectomia bilaterale in un solo tempo; l'operazione veniva eseguita senza anestesia generale nè locale.

Il sangue veniva raccolto prima dell'operazione mediante puntura dell'orecchio da cui si faceva gocciolare in una provetta sterilizzata contenente acqua distillata.

Il sangue si lasciava gocciolare spontaneamente e senza fare alcuna pressione sulle parti circostanti alla ferita. La concentrazione del sangue fu sempre del 10 $^0/_0$: esso in parte veniva esaminato allo spettroscopio direttamente a freddo, in parte era tenuto in termostato a 40-41° C., e quindi esaminato ad intervalli regolari di un'ora o di una mezz'ora.

Prima di iniziarie gli esperimenti furono fatte numerose prove spettroscopiche sul sangue normale di cane: questo a freddo presentava il solo spettro dell'OHb durante tre giorni consecutivi, e tenuto in termostato a 40-41° C. continuava per non meno di 12 a 15 ore a presentare il medesimo spettro, senza traccia di modificazioni. Queste incominciavano a comparire con sicurezza solo dopo le 18 ore di termostato, come abbiamo dettagliatamente descritto nella memoria sopra citata.

L'apparizione di nuove bande d'assorbimento è sempre accompagnata da un marcato imbrunimento della soluzione di sangue.

1. Cane del peso di kg. 18.500.

Nefrectomia bilaterale alle ore 17 del 26 febbraio 1910.

Il sangue preso dall'orecchio subito prima dell'operazione presenta il solo spettro dell'OHb.

Diciotto ore dopo l'operazione si prende un po' di sangue all'animale col solito metodo. A freddo mostra soltanto lo spettro dell'OHb; dopo averlo tenuto in termostato 5 ore, allo spettroscopio mostra nettamente una banda nel rosso fra $\lambda = 650$ e $\lambda = 632$, ed una al principio dell'azzurro fra $\lambda = 510$ e $\lambda = 490$, oltre la banda unica dell'OHb concentrata: lo spessore della soluzione al 10 % di sangue era 10 mm. e l'intensità dell'arco voltaico di 15 ampères.

In terza, quarta e quinta giornata dall'operazione si prende del sangue, il quale si comporta allo spettroscopio in modo analogo al precedente: cioè a freddo mostra soltanto lo spettro dell'OHb, ma col riscaldamento incominciano a comparire (oltre lo spettro dell'OHb) le bande nel rosso e nell'azzurro dopo un tempo sempre più breve: tanto che il sangue preso in quinta giornata dall'eperazione col semplice riscaldamento di pochi minuti mostrava ben nette tali bande. Quest'ultimo tenuto 18 ore in termostato a 40–41° C. non presenta più (con uno spessore di 10 mm. la banda unica dell'OHb concentrata fra $\lambda = 596$ e $\lambda = 520$: ma in luogo di essa mostra le due bande dell'OHb diluita nettamente divise, fra $\lambda = 582$, $\lambda = 572$, e $\lambda = 548$ e $\lambda = 533$, come se la quantità di OHb fosse notevolmente diminuita: inoltre sono ben marcate le bande nel rosso ed al principio dell'azzurro. (V. memoria citata pag.). La figura 1 rappresenta questo spettro di assorbim·nto. Il cane muore la sera della quinta giornata dall'operazione: all'autopsia si constata soltanto l'assenza dei reni.

2. Cane del peso di kg. 8,450.

Subito prima dell'operazione si prende del sangue che mostra soltanto lo spettro dell'OHb.

Nefrectomia bilaterale alle ore 16 del giorno 11 marzo 1910.

Diciotto ore dopo l'operazione si prende un po' di sangue dall'orecchio e si osserva allo spettroscopio, senza riscaldarlo in termostato; compaiono le bande di assorbimento nel rosso e nell'azzurro, che sono ben visibili tanto con lo spessore 10 mm. quanto con quello di 5 mm.

Il cane muore nella notte dal 12 al 13 marzo. All'autopsia non si trova altra lesione all'infuori della mancanza dei reni.

3. Cane del peso di kg. 10,250.

Il sangue preso dall'orecchio prima dell'operazione mostra il solo spettro deil'OHb.

Nefrectomia bilaterale alle ore 16 del giorno 20 marzo 1910.

Il sangue preso diciotto ore dopo l'operazione mostra, dopo un'ora di termostato a 40-41° C. le bande nel rosso e nell'azzurro, oltre la banda unica dell'OHb (spessore della soluzione 10 mm.).

Nella notte dal 22 al 23 marzo il cane muore. All'autopsia si constata soltanto la mancanza dei reni. Il sangue preso dal ventricolo sinistro del cuore, tenuto quattro ore in termostato a 40-41° C. mostra, sotto lo spessore di 10 mm., la banda unica dell'OHb., $\lambda = 596$-520, insieme con le bande nel rosso e nell'azzurro; ma entro la banda unica dell'OHb incomincia a comparire un tenue setto luminoso (V. fig. 2). Il medesimo sangue tenuto 24 ore in termostato a 40-41° C. presenta (con un spessore di 10 mm.) le due bande dell'OHb. $\lambda = 582$-572 e $\lambda = 533$ molto deboli, in luogo della banda unica dell'OHb sopradetta; e le bande nel rosso e nell'azzurro sono molti più forti.

4. Cane dei peso di kg. 11,650.

Il sangue preso dall'orecchio prima dell'operazione mostra il solo spettro dell'OHb.

Nefrectomia bilaterale alle ore 16 del giorno 18 maggio 1910.

Il sangue preso ventiquattro ore dopo l'operazione e tenuto in termostato da due a cinque ore presenta, sotto lo spessore di 10 mm., la sola banda dell'OHb concentrata. $\lambda = 596$-520. Ma dopo sedici ore di termostato questa è nettamente sdoppiata nelle bande dell'OHb diluita $\lambda = 582$-572 e $\lambda = 548$-533, e si vedono forti le bande nel rosso e nell'azzurro. Dopo 24 ore di termostato le due bande caratteristiche dell'OHb diluita sono quasi completamente scomparse, mentre le bande nel rosso e nell'azzurro hanno gnadagnato ancora d'intensità.

Il sangne preso quarantotto ore dopo l'operazione e tenoto in termostato dodici ore mostra forti le bande neel rosso e nell'azzurro.

Il giorno 23 maggio il cane muore. All'autopsia si constata solo l'assenza dei reni. Il sangue preso dal ventricolo sinistro del

cuore si scalda in termostato a 40-41° C.; dopo dodici ore di riscaldamento la tinta della soluzione è diventata giallo-verde, e si vede uno spettro di quattro bande. λ = 650-632, λ 582-572, λ = 548-533, λ = 510-490. Dopo ventiquattro ore di termostato lo spettro deil'OHb è completamente scomparso e rimangono soltanto due bande, l'una nel rosso, λ = 650-632, l'altra nell'azzurro, λ = 510-490; tale spettro è identico a quello che noi abbiamo precedentemente riscontrato come caratteristico al prodotto finale che si ottiene per l'azione della biotessina sopra l'OHb. (V. memoria citata). La figura 2 rappresenta questo spettro e corrisponde alla fig. 6 di quella memoria.

Da questi quattro esperimenti risulta in modo chiaro che mentre il sangue preso prima dell'operazione mostra il solo spettro deil'OHb, quello preso da diciotto ore dopo l'operazione fino alla morte degli animali (che avviene esclusivamente per effetto della mancanza dei reni) mostra allo spettroscopio lo spettro speciale dell'OHb dopo che ha reagito biotessina.

Questo dato conferma quanto avevamo osserva nel primo lavoro cioè che la biotessina viene almeno nella massima parte sottratta all'organismo palla glandola renale ed eliminata con le urine. Provato l'organismo dei due emuntorii renali, la biotossina si accumula nel sangue; e, come avviene in vitro, essa anche in vivo determina la scissione dell'OHb circolante.

II Serie.

In questa seconda serie di esperimenti si praticò la resezione bilaterale degli ureteri nel modo seguente.

Si pratica un'incisione interessante la pelle ed i muscoli sottostanti, lungo una linea che va dall'unione del terzo medio col terzo anteriore della dodicesima costola alla spina del pube. L'incisione incomincia due dita trasverse al disotto di detta costola e si prolunga in basso 5-6 cm. Giunti sul grasso preperitoneale, si sposta all'indentro il peritoneo, senza lederlo e si pone allo scoperto il muscolo psoas, sulla cui faccia ventrale decorre l'uretere, che si recide fra due lacci.

L'operazione fu sempre eseguita senza anestetici.

1. Cane del peso di kg. 18.200.

Il sangue preso dall'orecchio subito prima dell'operazione, mostra soltanto lo spettro dell'OHb.

Resezione bilaterale degli ureteri alle ore 16 del giorno 10 maggio 1910.

Il cane muore alla notte dall'11 al 12. All'autopsia si riscontra idronefrosi bilaterale. Il sangue preso dal ventricolo sinistro del cuore, e diluito, come al solito, al 10 %. si tiene per 12 ore in termostato a 40-41° C ed allora presenta un forte imbrunimento, la banda unica dell'OHb incomincia a sdoppiarsi (con 10 mm. di spessore); inoltre compaiono le bande nel rosso e nell'azzurro.

2. Cane del peso di kg. 14,800.

Il sangue preso prima dell'operazione mostra soltanto lo spettro dell'OHb.

Resezione bilaterale degli ureteri alle ore 16 del 12 maggio 1910.

Il sangue preso dall'orecchio ventiquattro ore dopo l'operazione e tenuto in termostato per tre ore a 40-41° C. (spessore 10 mm.) mostra la sola banda dell'OHb concentrata. Dopo dodic ore di termostato si vedono le due bande dell'OHb diluita, e più intense, quelle nel rosso e nell'azzurro.

Quaranta ore dopo l'operazione si prende altro sangue dall'orecchio Tenuto in termostato a 40-41° C. per sedici ore mostra sdoppiata la banda unica dell'OHb concentrata, e si vedono forti le bande nel rosso e nell'azzurro.

Il cane muore nella notte dal 14 al 15. All'autopsia si trova idronefrosi bilaterale. Il sangue preso dal ventricolo sinistro del cuore, dopo cinque ore di termostato a 40-41° C., mostra la banda unica dell'OHb concentrata (spessore 10 mm.) e le bande nel rosso e nell'azzurro.

3. Cane del peso di kg. 13,750.

Il sangue preso prima dell'operazione mostra il solo spettro dell'OHb.

Resezione bilaterale degli ureteri alle ore 16 del 20 maggio 1910.

Il sangue preso venti ore dopo l'operazione, e tenuto in termostato quattordici ore, è notevolmente imbrunito e mostra marcate le bande nel rosso e nell'azzurro, oltre la banda unica dell'OHb.

Il cane muore il giorno 24 maggio.

All'autopsia si riscontra idronefrosi bilaterale. Il sangue del ventricolo sinistro del cuore tenuto sei ore in termostato ed esaminato allo spettroscopio mostra la banda unica dell'OHb, e le bande nel rosso nell'azzurro.

Anche nella resezione dell'uretere in cui dapprima è impedita l'ecrezione dell'urina e poi arrestata la secrezione renale, vediamo comparire nel sangue circolante lo spettro dell'OHb azionata dalla biotossina.

È questa una seconda conferma spettroscopica delle conclusioni a cui si venne nel primo lavoro sulla biotossina, cioè che questa sostanza è sottratta all'organismo, per la massima parte dalla glandola renale ed eliminata con le urine.

Basta impedire l'escrezione di questa per constatare nel sangue lo spettro caratteristico dell'OHb azionata dalla biotossina.

III Serie.

Nefriti sperimentali.

Per determinare le nefriti sperimentali non volemmo ricorrere alle iniezioni di sostanze tossiche per evitare qualsiasi causa di errore nell'esame spettroscopico. Ci limitammo invece a determinare delle uretero-pielo-nefriti ascendenti, inestando gli ureteri alla cute e nel retto, e lasciando a sè gli animali fino a quando non comparivano evidenti lesioni della funzione dei reni.

1° Cane del peso di Kg. 15,150.

Il sangue preso dall'orecchio prima dell'operazione mostra il solo spettro dell'OHb.

Innesto degli ureteri alla cute il giorno 5 gennaio 1910.

Fino ai primi di maggio l'animile sta bene e l'urina raccolta dallo sbocco degli ureteri innestati alla cute si dimostra normale. Indi il cane comincia gradatamente a dimagrire, a prendere meno cibo ed a presentare di tanto in tanto vomito e diarrea.

L'esame delle urine praticato il giorno 8 giugno 1910 dà il seguente reperto. - D. 1,012 - colore e aspetto giallo-biancastro-torbido. R. acida. U. 9,85 per $^0/_{00}$. Alb. presento 0,75 per $^0/_{00}$ nell'urina filtrata. Glucosio assente.

All'esame microscopico si vedono numerosissimi globuli puru-

lenti, qualche globulo rosso, cellule epiteliali delle vie renali, cilindri ialino granulosi abbondanti.

Il giorno 11 giugno 1910 si prende un po' di sangue dall'orecchio col solito metodo (cioè facendolo colare in una provetta sterilizzata contenente acqua distillata). Dopo due ore di termostato a 40-41° C. la soluzione di sangue è notevolmente imbrunita e mostra le bande nel rosso e nell'azzurro, oltre la banda dell'OHb $\lambda = 596-520$.

Il mattino del 17 giugno 1910 il sangue preso dall'orecchio presenta gli stessi caratteri di quello esaminato l'11 giugno.

La sera del 17 giugno 1910 il cane è in istato agonico, e dagli ureteri vien fuori pochissima urina. Si prende un campione di sangue che dopo tre ore di termostato e sotto lo spessore di 10 mm. mostra quattro bande, cioè una nel rosso $\gamma = 650-632$, le due dell'OHb come in soluzione diluita, $\lambda = 583-572$, $\lambda = 548$ 533, ed una al principio dell'azzurro $\lambda = 510-590$.

La mattina del 18 giugno 1910 si trova il cane morto. All'autopsia si riscontra una uretero-pielo-nefrite bilaterale. Il sangue preso dal ventricolo sinistro del cuore mostra nettamente le quattro bande ora descritte.

2° Cane del peso di kg. 14,700.

Il sangue preso subito prima dell'operazione mostra il solo spettro dell'OHb.

Innesto degli ureteri nel retto il giorno febbraio 1910.

L'animale sta bene fino alla prima settimana del giugno 1910, il giorno 9 di questo mese si vede vomitare per la prima volta. Indi comincia a prendere minor quantità di cibo, fino a rifiutarlo del tutto il giorno 18, nel quale si prende sangue dall'orecchio. Questo tenuto in termostato sei ore, e sotto lo spessore di 10 mm., mostra ben marcate le quattro bande già descritte.

Nella notte dal 18 al 19 il cane muore. All'autopsia si trova una uretero-pielo-nefrite bilaterale. Il sangue del cuore tenuto in termostato mostra nette le quattro bande di cui sopra.

3° Cane del peso di kg. 21,100.

Il sangue preso dall'orecchio avanti l'operazione mostra soltanto lo spettro dell'OHb.

Innesto degli ureteri nel retta il 26 marzo 1910.

Il 30 giugno 1910 il cane è trovato morto al mattino. Non si prese sangue prima della morte, non avendo notato nell'animale sintomi che la facessero prevedere.

All'autopsia si trova una uretero-pielo-nefrite bilaterale. La pelvi destra è distesa e contiene circa 150 cc. di pus misto ad urina per occlusione dell'uretere. Il sangue preso dal ventricolo sinistro del cuore e tenuto in termostato quattro ore mostra ben nette le medesime quattro bande (V. fig. 4).

Nel sangue degli animali sottoposti ad esperimento abbiamo visto comparire in modo costante lo spettre dell'OHb azionata dalla biotossina, così come si osserva in vitro.

Quindi l'accumulo di biotossina nel sangue si ebbe:

1° Nella prima serie di esperienze in seguito all'esportazione dei reni:

2° nella seconda serie in seguito alla soppressione rapida prima della escrezione, e poi della secrezione renale, lasciando in posto gli organi;

3° nella terza serie in seguito alla graduale alterazione e diminuzione della secrezione renale per un processo di pielo-nefrite ascendente.

Da queste esperienze risulta chiaramente che quando la funzione renale è alterata o soppressa il sangue in vivo presenta quello stesso spettro che si osserva in vitro per l'azione della biotossina sopra l'OHb.

E siccome in questi casi noi con ricerche chimiche abbiamo dimostrato un accumulo di biotossina nel sangue, così dobbiamo ritenere che tale spettro indichi la reazione della biotossina sopra l'OHb, e quindi che la biotossina agisca nello stesso modo sull'OHb tanto in vivo che in vitro.

Teoricamente la soppressione della funzione renale, sia rapida che lenta, dovrebbe produrre un accumulo di biotossina gradualmente crescente nell'organismo, e quindi la reazione spettroscopica dovrebbe essere più evidente ed intensa col progredire dei fenomeni morbosi e con l'avvicinarsi della morte

Ciò non avviene, come si è constatato nella descritta serie di esperienze, e come avevano constatato già precedentemente nella memoria citata due di noi, quando si faceva l'esame spettroscopico del sangue d'animali avvelenati con biotossina. In quella memoria

si faceva osservare, che mentre in vitro i prodotti di scissione, che danno origine allo spettro, si accumulavano, nell'organismo una parte di essi veniva eliminata. E le nuove esperienze che abbiamo presentate vengono ancora a giustificare la primitiva ipotesi.

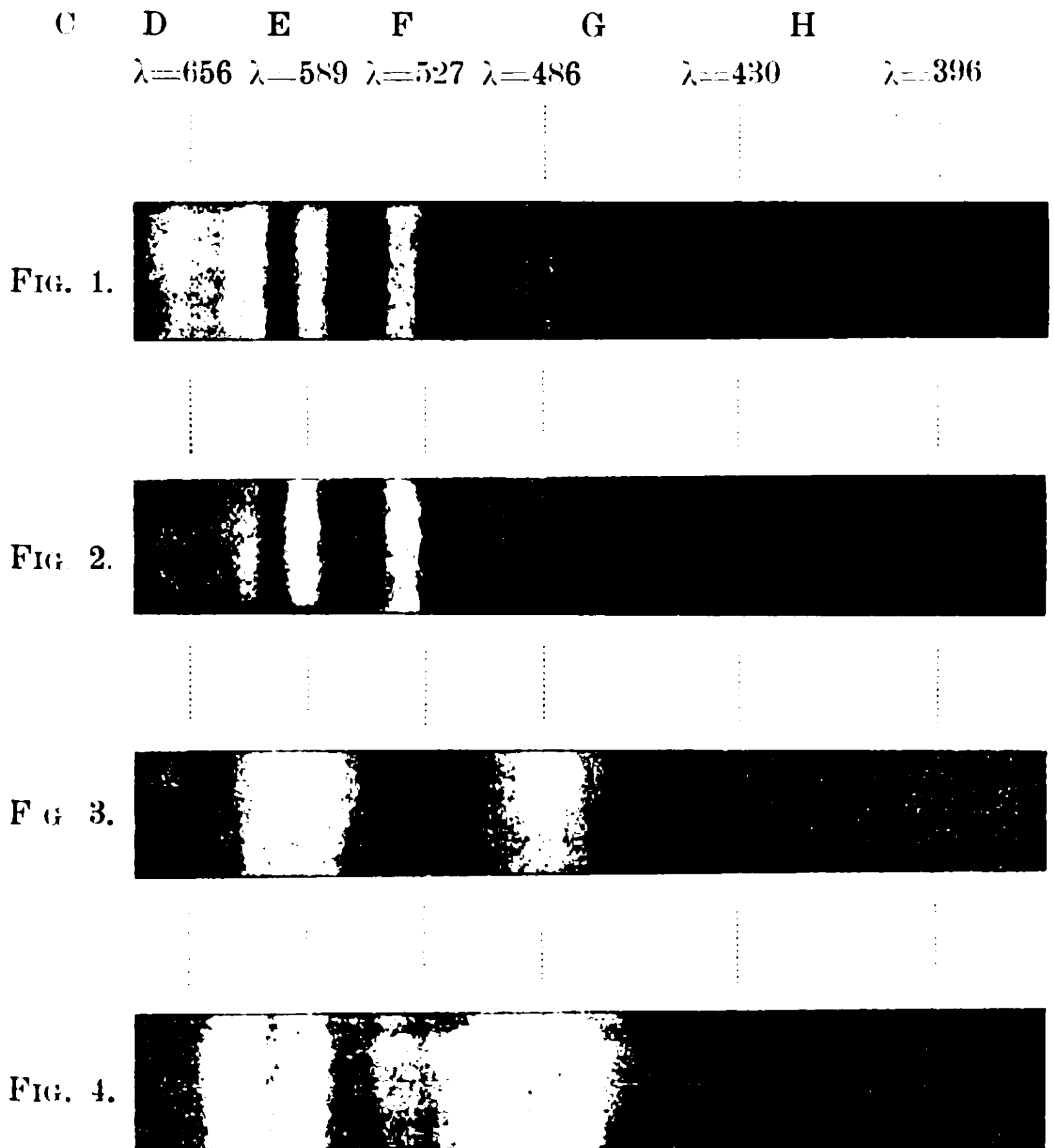
C D E F G H

λ=656 λ=589 λ=527 λ=486 λ=430 λ=396

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Sulla Clavicepsina.
Nuovo glucoside della segala cornuta.

Nota di F. MARINO ZUCO e V. PASQUERO

(*Giunta il 9 aprile 1911*).

Allo scopo di isolare i principi attivi della segala cornuta, oggi ancora molto discutibili, noi abbiamo intrapreso uno studio sistematico di questa importante droga di cui esponiamo in questa nota i primi risultati ottenuti, riserbandoci di esporre in altra memoria tutta la estesa bibliografia e la discussione di tutte le specie chimiche fin qui ottenute.

Prima di entrare nella parte sperimentale noi ci sentiamo obbligati di fare osservare, quanto altri ha già pure notato, che la composizione di questa droga è variabilissima, variando di anno in anno e da regione a regione massime nei rapporti quantitativi dei componenti di essa. Di modo che i nostri risultati sperimentali si riferiscono sempre a segale cornuta di diverse regioni e di diverse annate.

Con un chilogrammo di ottima segala finamente macinata si riempiono quattro grossi apparecchi di Soxlet e come sovente si impiega l'alcool a 95°. Si fanno funzionare gli apparecchi per 6 o 7 giorni continuati, finchè l'alcool che si scarica sia quasi completamente incoloro. A questo punto la segale è spremuta al torchio e tutto l'alcool viene distillato.

L'estratto che rimane dalla distillazione è un sciroppo abbondante, il quale trattato con acqua si divide in due strati, uno acquoso di color rosso scuro ed uno bruno più pesante che dopo poco tempo si aggrega in una sostanza peciosa bruna.

La soluzione acquosa è decolorata con carbone animale ed il liquido giallognolo, che ne deriva, si svapora a bagno maria: rimane un sciroppo colorato in rosso il quale è solubilissimo nell'acqua, poco solubile nell'alcool assoluto, solubile nell'alcool acquoso, insolubile nell'etere, cloroformio e benzina. La soluzione acquosa non riduce il liquido di Fehling, mentre dopo bollito con acido lo riduce abbondantemente.

Questo estratto acquoso dopo essere stato ripetutamente decolorato con carbone animale è abbandonato a sè stesso per circa

cinque giorni in un disseccatore: dopo questo tempo lo sciroppo si rapprende in una massa cristallina la quale è tante volte premuta fra carte da filtro sotto forte pressione finchè queste non rimangono più bagnate dalla sostanza sciropposa che imbratta i cristalli e la massa cristallina rimanga quasi completamente bianca.

Le carte sono estratte con acqua sino a completo esaurimento e la soluzione è svaporata a bagno maria sino ad avere un sciroppo denso, il quale è di color rosso bruno incristallizzabile solubilissimo nell'acqua, poco solubile nell'alcool acquoso dal quale non cristallizza, insolubile negli altri solventi: le sue soluzioni acquose non riducono a caldo il liquido di Fehling neanco dopo l'ebollizione con acidi minerali. Forma dei composti benzoilici cristallizzati di cui ci occuperemo in altra pubblicazione.

La sostanza cristallizzata che noi abbiamo separato e purificata mediante pressione fra carte, si trova già in un discreto grado di purezza ed è un prodotto costante della segala cornuta: noi abbiamo trattato droghe di diversa provenienza e di diversa annata ed abbiamo sempre potuto isolare questa sostanza cristallina in identiche condizioni; il rendimento però è molto variabile; noi in media abbiamo ottenuto una quantità che oscilla fra 1,5 a 2 grammi per $^0/_0$, ma abbiamo avute segale che contenevano sino 2,5 come anche di quelle che pure essendo di bell'aspetto non avevano che 1 per $^0/_0$.

Per depurare questa sostanza noi abbiamo sperimentato migliore il seguente metodo: essa si scioglie nell'acqua e la soluzione si porta a bagno maria a sciroppo, in queste condizioni essa rimanendo in sopraffusione non cristallizza, ma se si agita con una bacchetta di vetro fino a raffreddamento forma prima cristalli minutissimi, e poi tutto il liquido si rapprende in una massa cristallina la quale è premuta fra carte: si ripete di nuovo la cristallizzazione per tante volte finchè fra due diverse cristallizzazioni il punto di fusione non varia più.

Essa cristallizza bene dalle sue soluzioni acquose concentrate in bellissimi aghetti incolori disposti a stella e quando la cristallizzazione procede lentamente si hanno dei cristalli bene misurabili: i seguenti dati cristallografici si devono alla cortesia del dott. Cassinis, Assistente del Gabinetto di Mineralogia di questa R. Università.

Cristalli aciculari, capillari, ottenuti in masse raggiate da soluzione concentratissima lentamente evaporata alla temperatura di 17°-18° C. I cristalli sono associati in fascetti per accrescimento parallelo o quasi parallelo; rarissimi gli isolati.

Facce laterali striate fortissimamente: le terminali, scarse, sono per la maggior parte curve. Furono passati al microscopio polarizzatore decine di cristalli e tutti mostrarono estinzione parallela alla direzione d'allungamento.

Lo spessore medio dei cristalli prescelti per le misure cristallografiche fu di $\frac{1}{10}$ a $\frac{3}{10}$ di mm.; la lunghezza di pochi millimetri.

Le misure estese ad una dozzina di cristalli riuscirono difficili; poche le facce che dettero al goniometro (Fuess N. 2) imagine netta o poco complessa: le misure, ripetute almeno tre volte, risultarono assai oscillanti: restringendo le considerazioni per questo studio preliminare a quelle in cui l'oscillazione in più o in meno non superò circa il mezzo grado, si può concludere che detti cristalli sono *probabilmente* trimetrici, assumendo per asse delle Z la direzione di allungamento, essi presentano per lo più due forme (h k o) di cui una predominante e sono terminati da una (o k l).

Le forme a (100) e b(010) sono quasi sempre presenti con faccie strettissime, che mal si prestano a misure. Le misure più attendibili sono:

010: h k o = 44° 11′ media di 12 osservaz. (Mass. 44° 51′ min. 43° 51′
010: h_1k_1o = 62° 35′ » » 6 » (» 02° 54′ » 61° 48′
o k 1 : o $\bar{k}$ 1 = 36° 44′ 1/2 » » 8 » (» 36° 57′ » 36° 35′

Occorre procedere ad ulteriori cristallizzazioni per cercar di ottenere nuovi cristalli più convenienti a misure o per avere un numero abbastanza forte di osservazioni, talchè le medie possano servire pel calcolo delle costanti.

Questa nuova sostanza da noi isolata dalla segale cornuta è, come dimostreremo in seguito, un glucoside che noi chiameremo - Clavicepsina - per ricordare il nome delia droga Claviceps purpurea.

La Clavicepsina è un glucoside molto solubile nell'acqua, cristallizza dalle soluzioni acquose concentrate, come abbiamo sopra descritto. E' pochissimo solubile nell'alcool assoluto più o meno

solubile nell'alcool acquoso e secondo la quantità di acqua che esso contiene; è insolubile nell'etere, nella benzina e nel cloroformio. Esso non ha nessun sapore dolce.

Il punto di fusione del glucoside cristallizzato dall'acqua e seccato fra carta è di 91°; ma se esso è tenuto lungamente nel vuoto o seccato tra 100 e 105°; perdendo a tale temperatura la sua acqua di cristallizzazione, fonde a 198° in un liquido incoloro senza decomposizione.

Le soluzioni di Clavicepsina non riducono a caldo il liquido di Fehling, ma se sono trattate con acidi minerali a caldo per idrolisi si ottiene glucosio destrogiro da noi caratterizzato sia per la forte riduzione del liquido di Fehling sia per la formazione colla Fenilidrazina di un osazone, il quale raccolto, lavato e cristallizzato ha un punto di fusione di 205°. L'emulsina invece non idrolizza queste soluzioni. Questo glucoside ha forte potere rotatorio a destra ed il suo potere rotatorio è

$$[\alpha]_D^{20} = 142°,27$$

I cristalli di Clavicepsina possiedono acqua di cristallizzazione che il glucoside facilmente perde ma sempre parzialmente tanto fra carte che nel vuoto; a 105° la perdita è completa.

Perciò i numeri ottenuti per la determinazione dell'acqua non sono sempre attendibili, le analisi dimostrano che la sostanza cristallizza con due molecole di acqua, come si vede dai seguenti risultati:

	Acqua %	Media	Calcolato per $C^{18}H^{34}O^{16}+2H^2O$
I.	7.96	8,04	8,16
II.	8,12		

Le determinazioni di Carbonio ed Idrogeno sul glucoside furono sempre eseguite sulla sostanza seccata a 105° e su porzioni di diverse preparazioni.

	I	II	III	IV	V	VI	Media delle analisi	Calcolato per $C^{18}H^{34}O^{16}$
C %	42,54	42.64	42,61	42,74	42,35	42,65	42,58	42.68
H »	6.76	6.71	7,01	7,08	7,32	6,99	6,87	6.71

Sotto l'azione degli acidi minerali la Clavicepsina si idrolizza con facilità. Quando 5 grammi di essa si sciolgono in 200 cc. di

aoido solforico $^{N}/_{10}$ e si tengono a bollire a ricadere per 2 o 3 ore, la scissione è completa ed i prodotti dell'idrolisi sono solubilissimi in acqua.

Per la separazione il liquido acido è trattato con acqua di barite fino a neutralizzazione. Separato per filtro il solfato di bario la soluzione si svapora a bagno maria ed il residuo sciropposo che che rimane, poco solubile nell'alcool a 98° anche a caldo, si estrae ripetutamente con alcool di questo grado e dopo lunghi e ripetuti frazionamenti si arriva ad avere una prima porzione che riduce il liquido di Fehling ad un'ultima la quale non riduce più questo liquido, nonforma osazone e corrisponde ai caratteri del prodotto di decomposizione ottenuto con un metodo più pratico, che subito descriveremo.

Allo scopo di avere un rendimento più alto ed evitare tutti i frazionamenti accennati noi abbiamo sciolto e fatto bollire per quattro ore 20 grammi di glucoside in 400 cc. di acido solforico $^{N}/_{10}$ dentro un apparecchio a ricadere. Quindi si aggiunse al liquido acqua di barite sino a reazione nettamente alcalina ed il liquido filtrato dopo separazione del solfato di bario, fu trattato con anidride carbonica prima a caldo e poi a freddo per eliminare l'eccesso di barite.

Il liquido neutro concentrato a bagno maria dopo raffreddamento furono aggiunti 6 grammi di lievito di birra pressato e previamente lavato, sino a che le ultime acque di lavaggio non lasciassero residuo. Il liquido col lievito era tenuto alla temperatura di 30 a 35°. Finchè non si vede più svolgere anidride carbonica e non riduceva più il liquido di Fehling. Allora si filtrava e si svaporava a bagno maria a consistenza sciropposa: si riprendeva il residuo con alcool a 90° dove si scioglieva tutta la sostanza cristallina, rimanendo sotto forma di fiocchi l'enzina denaturato. La soluzione alcoolica era decolorata con carbone animale e svaporato tutto l'alcool.

Il residuo cristallino e seccato nel vuoto era lavato a caldo con alcool assoluto dove è pochissimo solubile. La parte cristallina lavata si scioglie in acqua si concentra molto la soluzione e agitando continuamente si lascia cristallizzare e si spreme fra carta; dopo parecchie cristallizzazioni si ha una sostanza che possiede

tutti i caratteri della mannite. Il rendimento è di circa $^1/_3$ del glucoside impiegato.

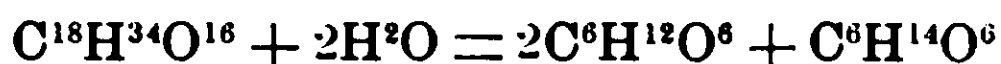
Questo prodotto di scissione della clavicepsina cristallizza dalle sue soluzioni molto concentrate in belli aghetti lunghi e splendenti solubilissimi nell'acqua, solubili nell'alcool acquoso pochissimo solubile nell'alcool assoluto; non riduce affatto il liquido di Flhling, non possiede potere rotatorio, però aggiungendo borace alla soluzione ha potere rotatorio a destra.

Questo prodotto puro ha un punto di fusione di 166°.

All'analisi elementare ha dato:

	Trovato °/₀ I	II	III	Media °/₀	Calcolato per $C^6H^{14}O^6$ °/₀
C =	39.47	39,57	39,46	39 50	39,55
H =	7,90	7,91	7,92	7,91	7,69

La Clavicepsina quindi si scinde per l'azione degli acidi in due molecole di glucosio ed una di mannite secondo la seguente equazione

$$C^{18}H^{34}O^{16} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^6H^{14}O^6$$

Allo scopo di controllare la quantità di glucosio che ne deriva dalla equazione, noi profittando che il prodotto di decomposizione di questo glucoside non riduce il liquido di Fehling, abbiamo idrolizzato col metodo sopra descritto grammi 3 di clavicepsina seccata a 105° C. reso quindi neutro il liquido e portato il volume di 200 cc. furono fatte con questa soluzione parecchie determinazioni di glucosio che dettero la seguente meiia:

Glucosio trovato °/₀	Glucosio calcolato $C^{18}H^{34}O^{16}$ °/₀
71,12	71,14

Questo risultato analitico unitamente a quello più grossolano del rendimento che si ottiene tutte le volte che la Clavicepsina si idrolizza ci dimostra che questo glucoside per azione dell'acqua si scinde in due molecole di glucosio ed una di mannite. Questa nuova sostanza ci rende conto dei risultati di Wiggers (1), Pelouze e Liebig (2)

(1) Wiggers. Liebigs. ann. d. Ph. 1832. Bd. I, pag. 129.
(2) Pelouze e Liebig C. R. 3,418 (1836).

i quali per i primi riscontrarono la mannite nell'estratto di segala cornuta. Contrariamente a quanto asserisce il Mitscherlich [1] il quale credeva che la mannite ritrovata dai surriferiti Autori altro non fosse che lo zucchero estratto da questa droga da lui denominato micosio e che più tardi il Müütz [2] con una serie di esperienze dimostrò identico al Trealosio [3]. noi crediamo che la mannite riscontrata da Wiggers o era un prodotto di decomposizione della Clavicepsina o era lo stesso glucoside, stante che i caratteri chimici e fisici del micosio o trealosio sono molto differenti.

Genova, Istituto di Chimica Farmaceutica. Novembre 1910.

Sulla determinazione quantitativa del rame nel solfato commerciale cogl' ipofosfiti alcalini.

Nota di A. CAVAZZI.

(Giunta il 3 giugno 1911).

Nel maggio del 1902 fu pubblicata nei Rendiconti della R. Accademia delle Scienze di Bologna una mia breve Nota che comprende fra altri oggetti la determinazione quantitativa del rame nel solfato commerciale mediante gl'ipofosfiti alcalini.

Seguendo una consuetudine mia, forse non sempre lodevole nè utile, avrei lasciato in santa pace anche questo frutto della modesta mia operosità, se ora non mi sentissi tratto ad esumarlo per alcune pubblicazioni comparse recentissimamente nei giornali esteri sul medesimo argomento; nelle quali è manifesto che gli autori di esse ignorano quel poco che io pure ho fatto in proposito e che. conoscendolo, avrebbe potuto forse risparmiare discussioni e ricerche ulteriori. E ciò dico senz'ombra di sorpresa e di rimprovero. perchè non ne porterebbe il pregio, anzi sarebbe il caso di soggiungere: chi è senza peccato scagli la prima pietra.

Se non erro la prima proposta intorno alla separazione e determinazione quantitativa del rame mediante gl' ipofosfiti alcalini

(1) Mitsherlich = ann. d. Ch. Bd. 106 (1858) pag. 15.
(2) Muntz = ann. d. Ch. et a Physique 1876 (5) 8 p. 56.
(3) Berthelot = C.R. 46. 1276.

fu fatta da Gibbs e Chauvenet, ed ebbe origine dal fatto scoperto dal Wurtz nel 1845. e cioè che alla temperatura di 70° l'acido ipofosforoso separa il rame dalle sue soluzioni saline in istato di idruro, che con maggiore riscaldamento si risolve in idrogeno e metallo puro.

Del metodo del Gibbs il Fresenius fece breve e insufficiente menzione nel suo Trattato di analisi, e in quello più recente e pregevolissimo del Treadwell non se ne parla affatto. Eppure nel saggio del solfato di rame commerciale e di altri prodotti industriali che contengono questo metallo l'uso ben fatto degl'ipofosfiti alcalini merita speciale considerazione.

Nella Nota del 1902 feci rilevare che le condizioni essenziali e necessarie per separare in modo completo ed esatto il rame dalle soluzioni del solfato sono 4 : 1. Acidificare leggermente la soluzione contenente solfato di rame e ipofosfito alcalino con poche gocce di acido solforico allungato, affinchè con conveniente riscaldamento possa cominciare la precipitazione dell'idruro di rame; 2. Operare su piccolo volume di liquido e impiegare molto ipofosfito; 3. Prima di sospendere il riscaldamento della soluzione. neutralizzare con carbonato sodico l'acidità forte che essa prende in causa della separazione del rame; 4. Durata conveniente del riscaldamento.

Soddisfatte queste condizioni, il risultato finale dell'operazione è buono e sicuro.

Per la esecuzione del processo occorre: Una soluzione (*A*) di carbonato sodico che si prepara sciogliendo g. 10 di sale anidro in 100 di acqua; una soluzione (*B*) di ipofosfito di sodio ohe per ogni 10 cm³ contenga g. 4 di questo sale; una soluzione (*C*) allungata di acido solforico, formata con 5 voi. di acido concentrato e 95 di acqua; un apparecchio del Kipp per svolgimento di idroguro puro e secco, o un gazometro pieno del medesimo gas; una navicella di porcellana e un tubo di vetro abbastanza largo per contenerla e da potersi riscaldare su fornelletto fornito di 3 o 4 fiamme a gas.

L'operazione va condotta nel modo seguente:

Si sciolgono g. 2 di solfato di rame commerciale polverizzato in 5 cm³ circa di acqua bollente. e se la soluzione non è del tutto limpida si passa su piccolissimo filtro: si lava questo più volte con

altri 20 cm^3 di acqua, ricevendo il liquido entro bicchiere da precipitato piuttosto grande (diam. cm. 6). Qualora il liquido filtrato superasse notevolmente il volume di 25 cm^3, giova all'esattezza dell'effetto finale condurlo approssimativamente a questo volume per evaporazione.

Alla soluzione così preparata si aggiungono 12 gocce della soluzione (*C*) di acido solforico allungato, poi cm^3 10 della soluzione (*B*) di ipofosfito di sodio, i quali contengono g. 4 di questo sale.

Ciò fatto, si copre il bicchiere con lastra di vetro e si scalda poggiando il recipiente sopra un anello piuttosto largo di un bagnomaria, in cui l'acqua si porta e mantiene a ebollizione rapida.

Dopo alcuni minuti di riscaldamento la soluzione intorbida, assumendo tutto ad un tratto una tinta cenerognola, la quale indica il principio della reazione, ma in pochi secondi apparisce il colore proprio dell'idruro di rame, da cui si svolge idrogeno con certa rapidità. Allorchè però l'acidità è giunta ad un certo grado, questo svolgimento di gas cessa quasi completamente. Agitando con frequenza mediante bacchettino di vetro, il rame si agglomera in forma di pallottole spugnose.

Dopo 20 minuti di questo riscaldamento sul bagnomaria, contati dal momento in cui apparisce la tinta cenerognola, il liquido sovrastante al metallo diviene limpido. Allora, senza sospendere il riscaldamento, si fa cadere entro il bicchiere, in principio non troppo lentamente, la soluzione (*A*) di carbonato sodico, messa per maggior comodo entro buretta a piede graduata, sino a che cessa del tutto lo svolgimento di anidride carbonica. Durante e dopo quest'aggiunta di carbonato sodico la soluzione sovrastante al metallo deve rimanere limpida, altrimenti è indizio che si è impiegato troppo di carbonato che, o la intorbida generandosi carbonato di ferro o produce in essa dei fiocchi bianchi di carbonato di zinco, essendo i solfati di questi due metalli le impurità più frequenti del solfato di rame commerciale. Allorchè si cade in questo inconveniente è meglio cominciare da capo, tenendo conto del volume che è stato impiegato della soluzione alcalina per regolarsi nella seconda operazione, che con un po' di pratica del processo si riesce sempre ad evitare.

Tosto che la soluzione è stata ben neutralizzata, si prosegue il riscaldamento sul bagnomaria per altri 10 minuti, durante i quali

quasi sempre ricomincia la decomposizione rapida dell'idruro di rame non ancora scomposto, e in causa della diminuita acidità e forse anche dello sviluppo di idrogeno, il rame si depone interamente o ne restanó nel liquido tracce assolutamente trascurabili.

Al termine di questi ultimi 10 minuti, sia o no cessato lo svolgimento di idrogeno, si versa il liquido del bicchiere su piccolissimo filtro, si lava il rame prima per decantazione, poi sul filtro stesso con acqua bollente e infine tre o quattro volte con alcool assoluto. Dopo ciò si secca la sostanza in stufa a 100°, indi la si pone nella navicella di porcellana insieme alle ceneri del filtro bruciato a parte, e si introduce questa entro il tubo di vetro e si scalda sul fornelletto a gas al color rosso circa, facendo passare in quello una corrente di idrogeno puro e secco, oppure di gas illuminante. In pochi minuti il rame perde quel po' di ossigeno che può aver assorbito dall'aria al calore della stufa, e dopo essersi raffreddato nella corrente stessa si toglie la navicella dal tubo e si pesa.

Avendo in pronto il materiale e gli oggetti necessari all'esecuzione del processo, tutte le operazioni relative non richiedono più di 3 ore.

L'esattezza del processo non verrebbe meno anche quando il solfato di rame commerciale, oltre i solfati di ferro e di zinco, contenesse quelli di Ca, Mg, Al, Co e Ni. Le perdite di rame non sarebbero trascurabili se invece del solfato di rame si impiegasse il cloruro o il nitrato, ma è cosa molto facile passare da questi a quello. Al contrario si avrebbe un piccolo aumento nella quantità del rame, quando il solfato commerciale, caso rarissimo, contenesse dosi ragguardevoli di arsenico.

Questo è il processo che descrissi nella mia Nota e che credo di poter raccomandare in special modo ai Direttori di Stazioni e Laboratori agrari, perchè il metodo elettrolitico richiede in generale molto tempo, apparecchi piuttosto costosi e delicati e non è sempre sicuro per solfati di rame molto impuri. D'altra parte altri buoni metodi per pesata non sono altrettanto spediti, nè più semplici, nè più esatti.

Note pubblicate dall'autore nei Rendiconti della R. Accademia di Scienze di Bologna.

1. *Fatti riguardanti la possibilità di estendere l'uso degl'ipofosfiti alcalini nell'analisi chimica.* Analisi della monete di nichelio italiane (1900).

2. *Sull'applicazione degl'ipofosfiti alcalini all'analisi della lega di Wood* (1901).

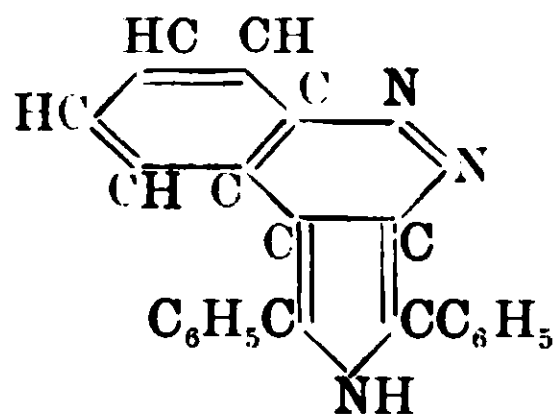
3. *Sul modo di usare gl'ipofosfiti alcalini nella separazione del rame dal solfato commerciale, dal bronzo di alluminio, dall'ottone e dalle piriti* (1902).

Ricerche sull'azintrifenilpirrolo

Nota di F. ANGELICO

(*Giunta il 19 Giugno 1911*).

In una nota precedente ([1]) ho fatto notare come dal diazotrifenilpirrolo per una reazione che si compie tra il gruppo diazoico ed un doppio legame di un residuo fenilico si passi ad un isomero al quale fu assegnata la formula schematica:

HC CH
HC C N
CH C N
C C
C_6H_5C CC_6H_5
NH

Per azione dell'acido nitroso o nitrico questa sostanza dà origine ad un dichetone dal quale per riduzione si passa al corrispondente composto furanico ([2]).

Era quindi da aspettarsi che mercè adatte reazioni potesse realizzarsi l'introduzione dello solfo nella molecola, arrivando così ad un nucleo tiofenico.

In tale intendimento sin dallo scorso anno io avevo iniziato lo studio dell'azione del solfuro ammonico ([3]) sul dichetone, ma la mancanza di tempo e più del materiale, non mi permise di condurre a termine tali esperienze, riuscendo solo ad isolare il ditiochetone corrispondente, al quale venne assegnata la struttura:

([1]) Rendiconti Accademia Lincei vol. XVII, 2° semestre, p. 655.

([2]) loco citato.

([3]) Gazz. chim., anno 1910, 1° semestre, vol. 40, 411-417.

CH CH
HC C N
N
CH C
C C
C_6H_5.CS SC C_6H_5

Allo scopo quindi di completare queste ricerche ne ho ripreso lo studio il quale oltre a condurmi alla preparazione del sudetto composto tiofenico, mi ha dato modo di stabilire in maniera non dubbia la struttura del ditiochetone.

Il metodo seguito per la preparazione dei sudetti corpi è identico a quello impiegato nello scorso anno facendo cioè reagire sul dichetone una soluzione alcoolica e calda di solfuro ammonico. si separa così in massima parte e già a caldo. il chetone che fonde a 206° e per forte concentrazione delle acque madri si ottiene ancora piccola porzione di esso e poi il composto tiofenico. quest'ultimo con rendimento scarso. È giallo molto solubile in alcool. sublima in aghetti gialli e per azione dell'acido nitrico rigenera il dichetone. Fonde a 151°.

In tal modo viene realizzato questo passaggio e d'altra parte può effettuarsi il cammino inverso per mezzo del dichetone.

Lo schema seguente chiarisce queste trasformazioni:

NH ⇄ O ⇄ S

Basterebbe già questa reazione per confermare contemporaneamente la struttura del ditiochetone. ma mi sembra opportuno anche accennare ad alcune esperienze preliminari, che conducono ad una dimostrazione rigorosa facendo cioè reagire l'idrossilammina. sia sul dichetone che sul chetone solforato.

Trattando tanto l'uno che l'altro sospesi in polvere finissima in poco alcool con una soluzione acquosa concentrata di idrossilammina, resa alcalina con sodo caustica si arriva agli stessi prodotti, cioè in minima parte si rigenera il prodotto pirrolico rosso, poscia si ha una bella sostanza di color giallo d'oro insolubile negli alcali; dalla soluzione alcalina per azione di anidride carbonica si hanno piccole quantità di mono e diossime corrispon-

denti sia al composto ossigenato che solforato. Il prodotto principale della reazione ci è dato dalla sostanza gialla che si presenta, cristallizzata dall'alcool, in aghetti che fondono a 205-206°. Le analisi su i campioni provenienti dai due chetoni conducono alla formula: $C_{44}H_{27}N_9O_3$

Quale sia la struttura del nuovo corpo per il momento non mi è stato possibile stabilirla, disponendo solo di piccole quantità di esso, ma resta sempre il fatto che tanto dal dichetone quanto dal ditiochetone si arriva all'identico prodotto e quindi questi due corpi debbono avere la stessa struttura.

Riguardo alle ossime che contemporaneamente si ottengono non furono analizzate, ottenendosi solo in piccola quantità, però furono nettamente caratterizzate giacchè per idrolisi si ha idrossilammina che fu riscontrata con la reazione di Angeli, nel caso del ditiochetone potei constatare la presenza dello solfo.

PARTE SPERIMENTALE

Azione del solfuro ammonico sul dichetone.

Questa reazione fu condotta nell'identico modo al quale ho accennato nello scorso anno cioè ponendo a ricadere una soluzione alcoolica del dichetone per circa due ore con soluzione di solfuro ammonico alcoolico, (per un grammo di dichetone impiegavo cc. 10 di solfuro d'ammonico). Già durante la reazione si separa buona parte di ditiochetone perchè poco solubile anche a caldo. Separata questa parte di prodotto quasi puro. le acque madri si concentrano fortemente e per raffreddamento si ha altra porzione di prodotto, il liquido residuale posto ad evaporare in capsulina lascia separare una piccola quantità di sostanza gialla che raccolta su filtro e cristallizzata un paio di volte dall'alcool si ottiene in aghetti grossi di color giallo cedrino che fondono nettamente a 151°.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formula: $C_{22}H_{14}N_2S$.

Calcolato: N 8.28; S 9,46. Trovato: N 8.41; S 10.20.

Il prodotto trattato con qualche goccia di acido nitrico rigenera il dichetone fusibile a 163°.

Azione all'idrossilammina sul dichetone.

Grammi due di dichetone finalmente polverizzato si sospendono in poco alcool assoluto e poscia vi si aggiunge una soluzione acquosa alcalina di gr. uno di cloridrato d'idrossilammina, (due molecole in eccesso). e si scalda per pochi minuti a b. m. Il liquido assume tosto colorazione rossa intensa. Dopo qualche ora di riposo si separa un prodotto di color rosso cinabro (prodotto pirrolico) assieme ad una sostanza di color giallo d'oro, si filtra ed il filtrato si tratta con acqua la quale separa ancora un po' di prodotto giallo. Il residuo si bolle con alcool nel qual solvente il prodotto rosso rimane indietro perchè insolubile, mentre l'altro si scioglie. Per raffreddamento si ottengono degli aghetti splendenti di color giallo d'oro che fondono a 205-206° solubili in acido acetico con colorazione bleù intensa. Il prodotto sublima.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formula: $C_{44}H_{27}N_9O_3$

Calcolato: C 72,42; H 3,70; N 17,28.

Trovato: C 72,67; H 3,78; N. 17,30.

Il filtrato acquoso-alcoolico per azione dell'anidride carbonica fornisce piccole quantità di sostanza rossastra, che per idrolisi dà idrossilammina, probabilmente si tratta di un miscuglio di mono e diossima del dichetone.

Azione dell'idrossilammina sul ditiochetone.

L'operazione si conduce nell'identico modo. impiegando in questo caso gr. 0.80 di cloridrato d'idrossilammina.

La reazione procede egualmente e separando il prodotto rosso cinabro da quello giallo per mezzo dell'alcool, ricristallizzando da questo solvente si ottiene in aghetti gialli che fondono a 205-206°, anche in miscuglio col prodotto ottenuto dal dichetone.

Calcolato per $C_{44}H_{24}N_9O_3$: C 72.42; H 3,70; N 17,28.

Trovato C 72.35; H 3,89; N 16,80.

Il filtrato acquoso alcalino per azione dell'anidride carbonica dà un piccolo precipitato di color rossastro che mal si presta alla purificazione, per idrolisi dà idrossilammina. Contiene solfo.

In queste ricerche sono stato coadiuvato dal laureando signor Francesco Noto al quale esprimo i miei ringraziamenti.

Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo. Luglio 1910.

Sui composti d'assorbimento *(Van Bemmelen)*

Nota di UGO PRATOLONGO.

(Giunta il 3 aprile 1911).

1. Il fatto bruto che il v. Bemmelen ha posto a base del concetto d'*assorbimento*, può essere ricondotto ad una variazione di concentrazione, cui è soggetta una soluzione, rispetto a uno dei suoi costituenti primitivi, quando venga posta in contatto con alcune fasi solide di struttura speciale e caratteristica, che indichiamo coll'aggettivo comprensivo di « colloidale ».

L'importanza crescente del fatto, considerato dal duplice punto di vista, teorico ed applicativo, da una parte, e dall'altra il bisogno di coordinare secondo un principio unico l'ampia serie delle conoscenze sperimentali sull'argomento, hanno schiusa la via ad alcuni tentativi di sintesi che, se considerati singolarmente non furono senza valore nei riguardi speciali dell'oggetto preso in esame, considerati nel loro insieme, sono lungi dall'aver condotto ad una rappresentazione adeguata del fenomeno.

Nè è detto che ciò sia per esser possibile allo stato attuale delle nostre conoscenze; pare peraltro possibile sin d'ora trarre qualche luce sull'argomento da una più ampia ricerca sperimentale e da un più severo esame critico dei dati. Indotto ad occuparmi dell'argomento da alcune mie indagini di chimica agrologica [1], ho cercato di determinare, per tale via, il valore delle rappresentazioni varie sino ad ora proposte ed insieme i metodi d'indagine più proprii al progresso ulteriore della ricerca, procurando di distinguere dalla questione principale la serie dei problemi indifferenti, che ad essa si sono sovrapposti e che, in quanto trascendono i mezzi attuali d'indagine sperimentale, vengono ad ostacolare anzichè promuovere il progresso della conoscenza.

In tale concetto, questo lavoro riassume brevemente le nostre conoscenze al riguardo, espone i nuovi contributi sperimentali suggeriti dai concetti sovraccennati e pone, infine, in rilievo le conoscenze, che scendono direttamente dall'insieme dei fatti accertati.

[1] « Il potere assorbente del terreno, studiato dal punto di vista fisico chimico » Rend. R. Istituto Lomb. di Sc. e Lett. [2] 43, [1910].

2. L'insieme dei fatti, che si comprendono generalmente nel concetto d'*assorbimento* o d'*adsorbimento* non presenta unità di caratteri, ma pare doversi porre, piuttosto, in relazione a cause ed a fenomeni distinti, per quanto non del tutto noti. In relazione a questo concetto, già il *v. Bemmelen* (¹) aveva distinto i fenomeni d'*adsorbimento*, che altri ha in seguito indicati anche come fenomeni d'*adsorbimento meccanico*, in quanto possono essere facilmente ricondotti alle azioni superficiali *(forze capillari)*, che si esercitano fra la fase solida, più o meno suddivisa e la fase fluida, liquida o gassosa, dai fenomeni d' *assorbimento*, che non possono in generale essere ricondotti a semplici azioni superficiali, ma che richiedono il concorso di altre cause, distinte dalla prima, per quanto ignote o mal note.

La distinzione non ha, per ora, indubbiamente, altro valore che di concetto; o, in altri termini, manca a noi la possibilità di porre a base di essa qualcosa di più di una supposizione; è questa una delle ragioni per cui la distinzione così tracciata dal *v. Bemmelen* non è stata generalmente seguita, e nell'ampia letteratura sull'argomento, nella denominazione di fenomeni d'*adsorbimento* s'includono solitamente anche i fenomeni d'*assorbimento*.

Oggetto di studio, in questo lavoro, sono essenzialmente questi ultimi, pure considerati, data l'insufficiente delimitazione, nei loro rapporti coi primi.

Dobbiamo al *v. Bemmelen* che primo ha fatto il fenomeno oggetto d'investigazione scientifica, il più ampio contributo sperimentale sull'argomento.

Le ricerche furono di poi proseguite, con diversità di concetto e di metodo dal ***Freundlich***, dal ***Bayliss***, da ***Landsteiner*** e ***Uhlirtz***, da ***Michaelis*** e ***Rona***, e recentemente dal ***Lewis***, dal punto di vista sperimentale; dal ***Gibbs***, dal ***Thomson*** (J.J.), dal ***Freundlich***, dal ***Michaelis***, dal ***Robertson***, e recentemente e con più ampio risultato, dal ***Pawlow***, dal punto di vista teorico.

Nel concetto del ***Freundlich*** (²) il fenomeno d'assorbimento viene attribuito alle azioni superficiali, che si svolgono fra le fasi

(¹) Zeit. Anorg. Ch. 23, 324 [1900]; Die Absorption, Dresda 1910, p. 410.
(²) « Kapillarchemie », Leipzig 1909, con indicazione de' suoi lavori.

poste a contatto, e che furono già investigate, da diversi punti di vista. dal *Gibbs* [1] e dal *Thomson* [2].

Le difficoltà. che si oppongono alla concezione puramente fisica del fenomeno ha condotto il *Michaelis* [3] ad una nuova concezione, che egli ha svolto come « *teoria elettrochimica dell'assorbimento* ».

Movendo da un ordine di considerazioni fondamentalmente diverso *T. B. Robertson* [4] e, con più ampio risultato, *P. Pawlow* [5] hanno svolto indipendentemente una nuova concezione, che permette di ricondurre i fenomeni d'assorbimento nel dominio delle azioni chimiche ordinarie.

Da un altro punto di vista, *G. Malfitano* [6] e *P. v. Weimarn* [7], sono stati indotti a considerare i composti d'assorbimento come *miscele* a proporzioni variabili di composti chimici *definiti.*

Quanto tale concezione e quelle che precedono possano considerarsi come rispondenti ai fatti e alle esigenze scientifiche. è problema che potrà essere proposto e risolto solo in base ai dati sperimentali. che entrano nel seguito di questo lavoro.

3. I metodi sperimentali seguiti nella distinzione dei composti d'assorbimento dai composti chimici nel senso ordinario, s'informano generalmente ai primitivi criteri del *v. Bemmelen.* Lo studio accurato del problema. quale verrà tracciato in seguito nelle sue linee fondamentali, mi indusse a dirigere la ricerca sperimentale per tre vie distinte:

1. *lo studio del processo sintetico.* onde i composti d'assorbimento traggono origine;
2. *lo studio della solubilità dei composti;*
3. *lo studio del processo d'assorbimento.*

[1] « The Scientific Papers » of J. W. Gibbs, London 1906, I, 235-365.

[2] « Applications of Dynamiks to Physics and Chemistry ». London 1888. p. 235.

[3] Zeit. f. Elektrochemie *14*, [1908], 353; « Dynamik der Oberflachen » Dresden 1910.

[4] Zeit. f. Ch. und Ind. der Koll. III, 49 e seg, [1908]; Journ. of Biol. Ch. *4*, 35 [1908].

[5] Zeit. Pys. Ch. *75*, 48 e 552 [1910].

[6] Recentemente Gedenkboech, v. Bemmelen, 1910: Kolloidchemische Beihefte *2*, 185-187 [1910].

[7] Zeit f. Koll. *5*, 119 [1909].

Al primo metodo, e unicamente ad esso, s'informano le ricerche recenti di *Pelet-Jolivet* (1) sulla precipitazione reciproca dell'*acido silicico* col *bleu metilene*, ed ad esso si può ricondurre, in massima. il metodo d'indagine del *v Bemmelen*, nell'ampio studio sperimentale da lui compiuto sui composti d'assorbimento.

In questo lavoro sono fatti oggetto di studio i prodotti che si ottengono per precipitazione, aggiungendo ad una soluzione di *silicato sodico*, una soluzione di *alluminato sodico*. Il processo non differisce essenzialmente da quelli già studiati dai *v Bemmelen* e da altri, ed ove si consideri in base alle conoscenze che dobbiamo a *Spring* (2), rientra facilmente nei limiti segnati dal *Biltz* (3) ai processi d'assorbimento.

Già ottenuti e sommariamente studiati dal *Way*, dal *Lemberg*, dal *Knop*, dal *Mulder*. dal *Le Chatelier*, dal *Rümpler*. dal *Dittrich*, dal *Campbell* (4) e da altri, tali composti furono di recente oggetto di ampia ricerca sperimentale da parte del *Gans* (5), che assunse a guida qualche concezione teorica non forse senza valore, per quanto non sempre giustificata.

Il precipitato. ottenuta col metodo sopraindicato, ripetutamente lavato e seccato all'aria, è totalmente solubile in acido citrico all'1 %. Sotto l'azione del riscaldamento prolungato per qualche ora, alla temperatura di 150-200°. dell'arroventamento, oppure della congelazione ripetuta, la silice del composto diventa insolubile negli acidi.

Sottoposto alla dialisi, il prodotto abbandona totalmente l'elemento alcalino od alcalino-terroso, cui è legato, lasciando nel dializzatore una miscela di allumina e silice.

Questi i caratteri chimici generali del composto, che per la

(1) Bull. Ac. Roy. Belg. [3], 37, 300-315 [1899].

(2) Berl. Ber. *37*, 1095-1116 [1904].

(3) Way-Journ. of The Roy. Agr. Soc. *11*, 63-313 [1850]: *13*, 123 [1852]; *15*, 491 [1854]; Lemberg, Zeit, D. Geol. Ges. *22*, 354 [1870]; *28*, 574 [1876]; Knop., Agr. Ch. p. 249; Mulder. Chemie der Ackerkr. I, 462 e segg.; Le Chatelier. C. R. 78 [1874]; Rümpler, Ber. V. Int. Kongr. Angew. Ch. Berlin, III, 59; Dittrich, Zeit. Anorg. Ch. 47, 151 [1904]; Campell, Landw. V. St. *65*, 247 [1907].

(4) Jahrb. d. Königl. Preuss. Geol. Landesanst. un Beng. [1905], 179-211; [1906], 63-94.

(5) Zeit. f. Ch. und Ind. d. Koll. *5*, 85 [1909].

sua natura stessa, non si presta, peraltro ad uno studio approfondito.

Le soluzioni acquose di *silicato sodico* (esente da ferro) e di *alluminato sodico*, usate nella preparazione del prodotto, presentavano all'esame chimico, la seguente composizione:

I. *Soluzione di silicato sodico.*

SiO_2	per litro	gr. 38,72	mg. mol.	642,6
Na_2O	per litro	gr. 66,27	mg. mol.	1091,00

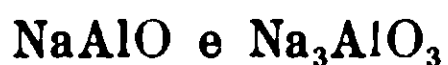
II. *Soluzione di alluminato sodico.*

Al_2O_3	per litro	gr. 42,618	mg. mol.	417,0
Na_2O	per litro	gr. 45,860	mg. mol.	732,4

La composizione del silicato sodico usato non risponde quindi ad una formula semplice e presenta una composizione intermedia fra quelle espresse dalle formule:

$$SiO_4Na_4 \text{ e } Si_2O_8Na_6H_2$$

La soluzione di alluminato sodico pare contenere una miscela dei due alluminati:

$$NaAlO \text{ e } Na_3AlO_3$$

Aggiungendo alla soluzione di silicato sodico, una soluzione di alluminato sodico, a diverse concentrazioni, si ottiene nell'intervallo di qualche secondo ed anche di parecchi minuti, a seconda della diluizione delle soluzioni reagenti, un precipitato amorfo, voluminoso e d'aspetto diverso, in relazione alla concentrazione delle soluzioni primitive; oltre a un certo limite di diluizione si ottiene, anzichè la precipitazione, la gelificazione della massa.

Durante la precipitazione, la massa veniva mantenuta in viva agitazione, per evitare ogni inomogeneità. Abbandonato a sè, il precipitato si deposita solo alcuni giorni, con molta lentezza. Separato per filtrazione, su filtro ad aspirazione, esso costituisce una massa amorfa, molto ricca d'acqua e lavabile solo con grande difficoltà.

Per l'insieme de' suoi caratteri chimici e fisici (insolubilità, ecc.), il prodotto si sottrae del tutto ai metodi d'indagine consueti.

Il lavaggio costituisce inoltre una difficoltà non lieve, del processo di preparazione, sopratutto pel fatto che, col procedere del lavaggio, il prodotto non tende ad uno stato di purezza comunque definito, ma, probabilmente in seguito ad un processo idrolitico, viene continuamente scomposto, non diversamente da quanto ha verificato *Le Chatelier*, nella dialisi del prodotto, cosicchè, continuando il lavaggio si giunge ad una miscela di acido silicico ed allumina.

Potrebbe presentare qualche vantaggio a questo riguardo l'uso di solventi meno dissocianti, sì che l'idrolisi avvenisse solo in misura trascurabile; ma. nel limite delle indagini compiute, la cosa non ha che lieve importanza.

Non è quindi possibile, in genere, raggiungere uno stato di purezza paragonabile nei diversi prodotti; come ha anche osservato *Pelet-Jolivet* (l. c.) la composizione del prodotto è continuamente variabile durante il processo di purificazione.

La precipitazione, inoltre, non è mai totale, in quanto che, il liquido separato, dopo alcuni giorni, dal precipitato, dà luogo, lasciato a sè, ad un nuovo precipitato.

In tali condizioni, dati anche gli scopi e i metodi d'indagine, è forza rinunciare alla purezza del prodotto, il che peraltro. non vieta, nel caso nostro, che esso possa essere studiato egualmente, tenendo nel debito conto le impurità che rimangono e gli errori che ne derivano.

L'analisi dei prodotti veniva condotta secondo i metodi analitici consueti.

a) *Ricerche sul processo sintetico* — Questa prima serie di ricerche tende allo scopo di mettere in evidenza la *variabilità continua* della composizione del prodotto ottenuto; tale fatto, quale risultato di ricerche necessariamente limitate di numero, non può fornire effettivamente, un argomento a favore dell'esistenza di composti a composizione variabile, nel qual riguardo la ricerca non ha alcun valore probativo; solo acquisterebbe valore di argomento decisivo il risultato contrario, l'esistenza cioè di una lacuna nella serie dei composti, di una discontinuità nella serie delle composizioni, e in ciò risiede unicamente il valore della ricerca.

Le indagini compiute a questo scopo si ripartiscono in due serie distinte; nella prima serie una soluzione di silicato sodico,

di concentrazione costante, veniva trattata con soluzioni di alluminato sodico di concentrazioni decrescenti; nella seconda serie una soluzione di alluminato sodico a concentrazione costante, veniva trattata con soluzioni di silicato sodico di concentrazione decrescente.

Nell'un caso e nell'altro il precipitato viene lasciato depositare in condizioni uniformi, poi separato per filtrazione e lavato nel modo consueto; fu sottoposta ad analisi tanto la fase solida così ottenuta che la fase liquida soprastante. Su questa, nell'intento di ottenere un criterio di valutazione diretta delle sostanze « veramente » sciolte, venne anche compiuta la ricerca crioscopica.

I Serie. — Una soluzione di silicato sodico di volume e concentrazione costante, veniva precipitato con una soluzione di alluminato sodico, di volume costante ma di concentrazione decrescente, nelle diverse prove.

I risultati della ricerca si riassumono nelle tabelle seguenti:

Composizione della fase liquida

Numero d' ordine	Soluzioni reagenti				Saggio crioscopieo Δ	Fase liquida					
	Silicato sodico SiO_2 p. l.		Alluminato sodico Al_2O_3 p. l.			per litro			per litro		
						SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	Al_2O	Na_2O
	gr.	mg. mol.	gr.	mg. mol.		gr.	gr.	gr.	mg. mol.	mg. mol.	mg. mol.
1	19,360	321,30	42.618	417,0	2,320	3.830	1.064	43,52	6,342	10.650	70.08
2	»	»	21,309	208,5	1,665	5,205	1.328	18,36	8.620	13,008	29,56
3	»	»	8,524	83,4	1,160	6.090	1,371	13,87	8,868	13.420	22,17
4	»	»	4,261	41,7	0,940	6.873	1.400	10,68	11,390	13,705	17,20
5	»	»	2,131	20,8	La massa gelifica senza precipitare						

Composizione della fase solida.

Numero d' ordine	Soluzioni reagenti				Fase liquida						
	Silicato sodico SiO_2 p. l.		Alluminato sodico Al_2O_3 p. l.		Sulla sostanza secca				Sulla sostanza secca		
					H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O
	gr.	mg. mol.	gr.	mg. mol.	%	%	%	%	mg. mol.	mg. mol.	mg. mol.
1	19,360	321,30	42,318	417,0	79,25	41.63	26,56	31,81	889,3	257,5	512,1
2	»	»	21,309	208,5	84,25	43,30	25,71	30,99	716,9	251,6	499,2
3	»	»	8,524	83.4	93,30	45,52	24,06	30,42	753.7	235,5	489,8
4	»	»	4,261	41,7	94,05	51.80	20.14	28,06	857,6	197,1	449,8
5	»	»	2,131	20,8	La massa gelifiea senza precipitare						

II Serie. — Una soluzione di alluminato sodico di volume e concentrazione costante, veniva precipitata con una soluzione di silicato sodico di volume costante, ma di concentrazione decrescente nelle diverse prove.

I risultati della ricerca si riassumono nelle seguenti tabelle:

Composizione della fase liquida.

Numero d'ordine	Soluzioni reagenti				Fase liquida						
	Silicato sodico SiO_2 p. l.		Alluminato sodico Al_2O_3 p. l.		Saggio crioscopico Δ	per litro			per litro		
						SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O
	gr.	mg. mol.	gr.	mg. mol.		gr.	gr.	gr.	mg. mol.	mg. mol.	mg. mol.
6	19,360	321,30	42.618	417.0	2,160	3.560	1,213	36.50	5,894	11.870	58,78
7	9,680	160,65	»	»	1,650	3,008	1,986	20,38	4,980	19,440	32.83
8	3,872	64,26	»	»	0,865	1,710	3,015	12,15	2.831	29,501	19,56
9	1.936	32,13	»	»	0,590	0 590	4,606	9,86	0,977	43,050	15,88
10	0,968	16,06	»	»	La massa gelifica, senza precipitare						

Composizione della fase solida.

Numero d'ordine	Soluzioni reagenti				Fase solida						
	Silicato sodico SiO_2 p. l.		Alluminato sodico Al_2O_3 p. l.		H_2O	Sulla sostanza secca			Sulla sostanza secca		
						SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O
	gr.	mg. mol.	gr.	mg. mol.	%	%	%	%	mg. mol.	mg. mol.	mg. mol.
6	19 360	321,30	42 618	417.0	78,02	40.15	27.40	32,45	664,6	268,1	522,5
7	9,680	160 65	»	»	81,90	38,40	29,83	31,77	635,7	291.8	511,7
8	3.872	64.26	»	»	86,49	32,90	35.51	31,59	544,8	347.4	508.8
9	1.936	32,13	»	»	90,08	28,56	40,68	30,76	472,9	398,1	495,4
10	0,968	16,06	»	»	La massa gelifica senza precipitare						

b) *Ricerche di solubilità* — Alla ricerca precedente, si è già osservato, sarebbe stato possibile attribuire valore negativo solo nel caso che essa avesse posto in rilievo una discontinuità nella serie dei prodotti, sì che il postulato della continuità risultasse in aperto contrasto coi fatti. Date le condizioni di ricerca, è facile accertarsi, con un esame alquanto approfondito dei fatti, che solo le ricerche di solubilità e d'assorbimento, che ora imprendiamo a esporre, considerate dal punto di vista della teoria delle fasi, possono fornire qualche meno incerto criterio di giudizio sulle nature del prodotto in esame.

Le ricerche di solubilità vennero compiute su un composto ottenuto in condizioni analoghe a quelle descritte precedentemente, e che presentava all'esame chimico, la seguente composizione:

Su un grammo:

H_2O	gr.	0,7650	mg.	mol.	42,49
SiO_2	»	0,0195	»	»	0,32
Al_2O_3	»	0,0660	»	»	0,65
Na_2O	»	0,1495	»	»	2,40

Quantità diverse del prodotto venivano poste in contatto con la stessa quantità di solvente, in tali proporzioni che il rapporto fra le masse delle due fasi variasse tra limiti piuttosto estesi ($^1/_{1000}$- $^1/_{50}$); le due fasi rimanevano a contatto per un periodo di tempo da due a cinque giorni, con agitazione meccanica durante il giorno.

La separazione delle due fasi involge difficoltà notevoli e non facilmente superabili; anche con filtrazione ripetuta, sui comuni filtri di carta, non è possibile raggiungere una separazione completa; il liquido passa costantemente torbido. In altre mie ricerche vòlte allo stesso scopo, avevo cercato di operare la separazione col metodo usato da *Spring,* per ottenere soluzioni « otticamente vuote » e da *Antony* a scopi analitici, determinando in seno al liquido la formazione di un precipitato colloidale facilmente separabile per decantazione o per filtrazione. Buoni risultati avevo ottenuto, su tale via, col *cloruro d'argento;* il metodo si presta peraltro a qualche obiezione.

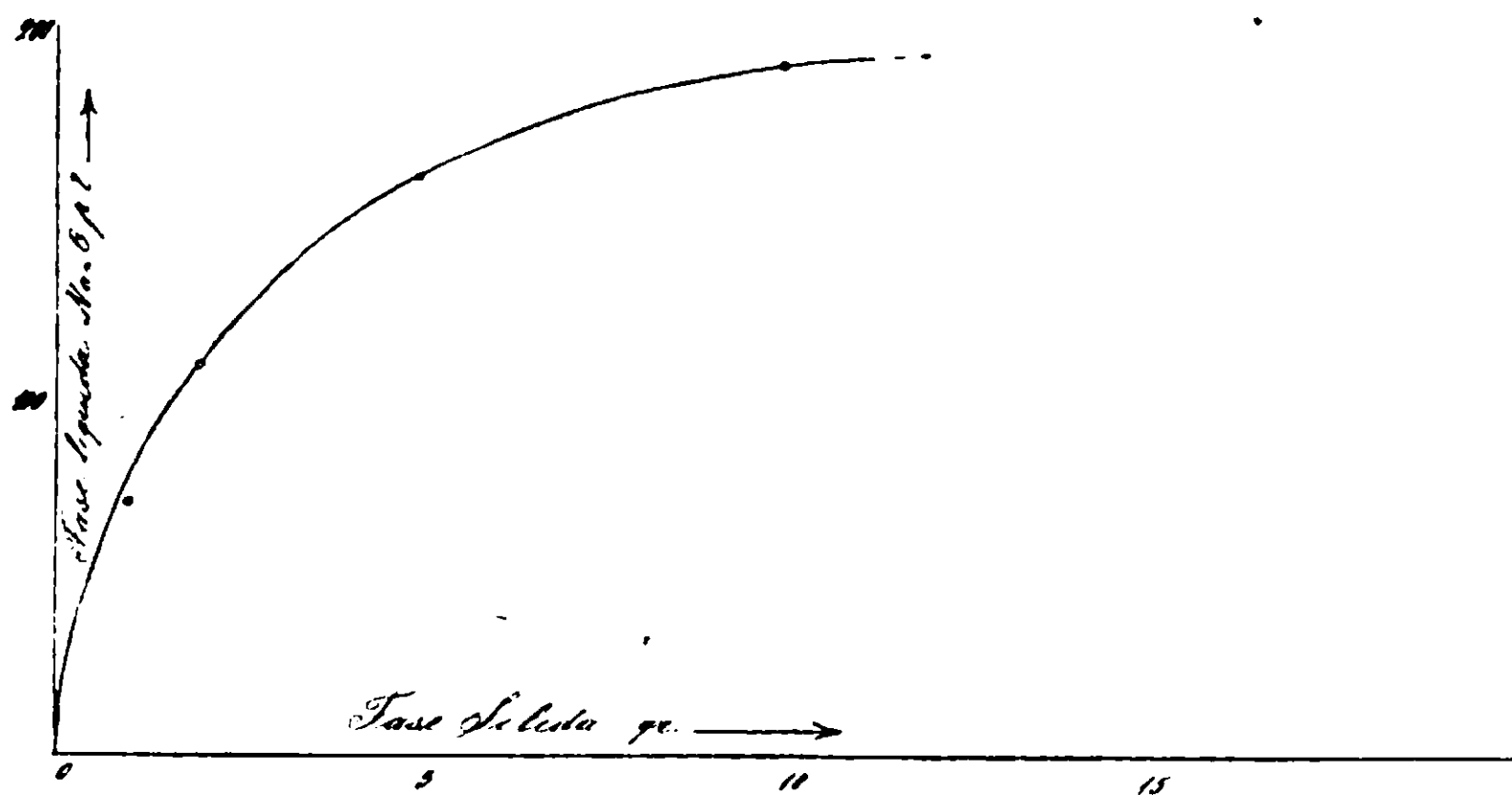
La centrifugazione del liquido ha dato risultati negativi.

Grazie alla cortesia del dott. *Malfitano*, mi fu possibile seguire in queste ricerche una via più rigorosa, operando la separazione.

per filtrazione su membrane di collodio (processo *Malfitano*); si ottiene per questa via una soluzione del tutto limpida.

I risultati della ricerca possono essere riassunti nel modo seguente:

Rapporto fra le fasi.

liquido : solido	Na_2O p. l. I Ricerca mgr.	II Ricerca mgr.
1000 : 1	68.9	68,5
1000 : 2	106.2	105,5
1000 : 5	156.8	156,9
1000 : 10	187.3	187.0
1000 : 20	415.5	—

Diagr. 1 — *Prove di solubilità.*

La ***solubilità*** appare così funzione del rapporto fra le masse delle fasi, senza peraltro che il fenomeno, per la natura stessa della funzione, possa essere attribuito ad azioni secondarie — idrolitiche, ecc. — o ad impurità del prodotto, che in ogni caso darebbero alla funzione la forma lineare. Riesce così accertata da

questo primo ordine di ricerche la *trivarianza* del sistema, considerato dal punto di vista della regola delle fasi.

c) *Ricerche sul processo d'assorbimento* — Le prove d'assorbimento furono compiute sullo stesso prodotto usato nella ricerca precedente, posto in contatto con soluzioni di cloruro ammonico e di cloruro potassico, a concentrazioni varie.

Dopo un contatto sufficientemente prolungato — da 2 a 5 giorni — sì da raggiungere lo stato d'equilibrio, nei limiti, almeno, delle approssimazioni sperimentali, la fase liquida veniva separata per filtrazione e in essa veniveno determinati l'ammonio e il potassio, il primo per distillazione, il secondo col metodo al perclorato (Schlösing e Wense). Il sodio veniva determinato per differenza col duplice controllo del residuo secco e della *normalità* della soluzione, che, nel processo d'assorbimento, rimane inalterata.

Alcune considerazioni chimico-fisiche, cui si accennerà nel seguito di questo lavoro, m'avevano indotto ad assegnare importanza speciale alla ricerca e allo studio del *fenomeno d'isteresi chimica*, che fu già oggetto dei classici lavori del v. Bemmelen, nel processo d'idratazione e di disidratazione dei *geli*.

La ricerca diretta a questo scopo ha dato risultatiti positivi. Il fatto non è, del resto, nuovo; l'irreversibilità del processo d'assorbimento, considerato in alcune sue manifestazioni, è nota da tempo [1]. Se si eccettuano, per altro, le ricerche del Bayliss [2], che mal si prestano allo scopo, il fatto non fu sino ad ora oggetto di indagini sistematiche, quali si richiedono allo scopo di una conoscenza meno imperfetta del fenomeno [3].

Il fatto bruto che, d'ora innanzi, indicheremo, per brevità, con l'espressione « *isteresi chimica d'assorbimento* » per distinguerla da quella legata al nome di *v. Bemmelen* — « *isteresi chimica di idratazione* » — si riassume in questo, che ponendo a contatto,

(1) v. Wo. Ostwald — Grund. Kolloidch. Dresda 1909, p. 413.

(2) Bio-Ch. J, *1*, 175 [1906].

(3) Ampie ricerche sperimentali su questo argomento, per quanto c.. diverso scopo, sono state compiute in un dominio applicativo sul potere assorvente del terreno da molti autori, e sopratutto dal Peters (Landw. V. St. 2, 128 133 [1860]. Ma l'analogia fra i due processi costituisce ancora un problema, che attende la soluzione.

col prodotto in esame, soluzioni saline di concentrazione crescente si passa per una serie determinata di stati d'equilibrio (curva ascendente); se, movendo da uno qualsiasi di questi stati d'equilibrio, si pongono a contatto col prodotto soluzioni di concentrazione via via decrescente, si passa per una nuova serie di stati d'equilibrio, che differisce, in generale da quella precedente. Il sistema appartiene cioè alla classe dei sistemi suscettibili di *modificazioni permanenti*.

Nel seguito di questo lavoro, indicheremo, per brevità, il primo processo (curva ascendente), col nome di *processo diretto*, e il secondo (curva discendente), col nome di *processo inverso*.

Il metodo d'indagine seguito in queste ricerche sperimentali si può riassumere come segue:

Pe ogni ordine di ricerche, il *processo diretto* veniva condotto in triplice o in quadruplice serie; di queste. una, raggiunto lo stato d'equilibrio, veniva sottoposta all'analisi e forniva gli elementi necessari alla conoscenza del processo diretto. Sulle altre serie parallele, che ripetevano identicamente gli equilibri già studiati nella prima, veniva sperimentato il *processo inverso*, per diluizione successiva, in diverso grado, nelle diverse serie.

I risultati delle ricerche così condotte sono raccolti nelle tabelle che seguono. In queste la « concentrazione della fase solida » rispetto a un dato componente. esprime il contenuto in *grammi* o in *moli* del componente, su mille *grammi* della fase solida. Dei due dati analitici, riferentisi tanto alla concentrazione iniziale che a quella finale, uno è calcolato per differenza.

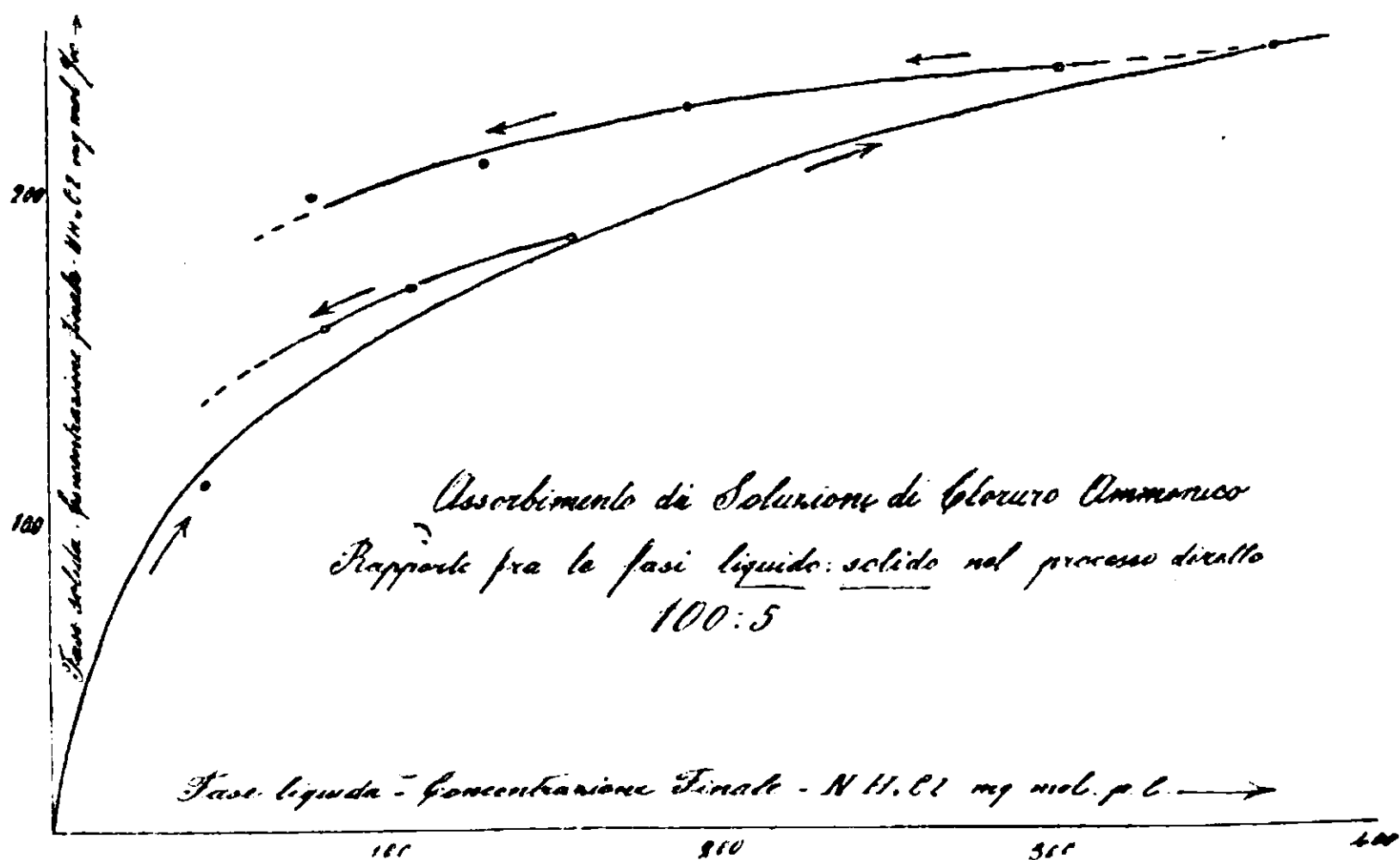
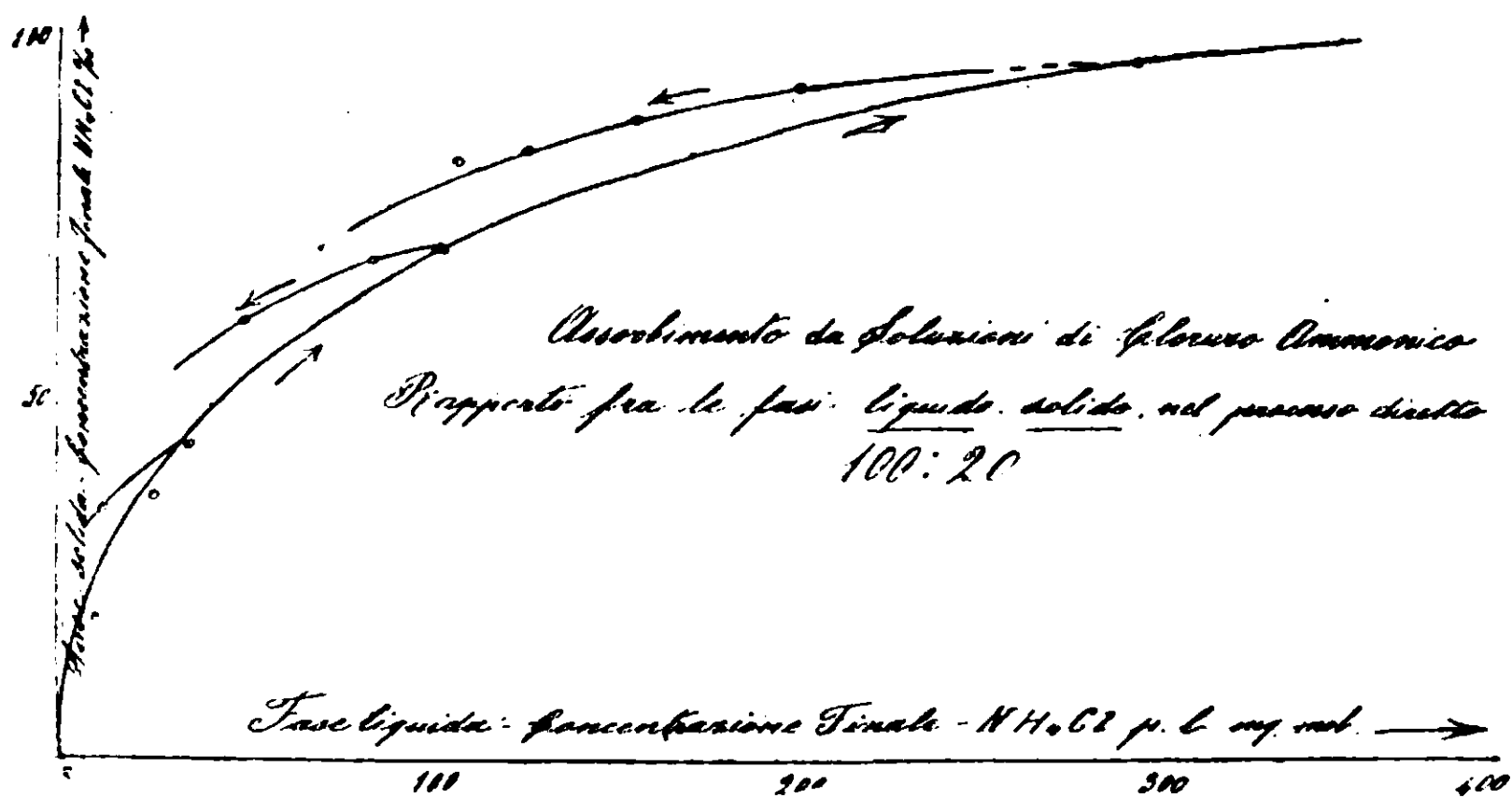
Serie I — *Assorbimento da soluzioni di cloruro ammonico.*

Numero d' ordine	Numero di riferimento al processo diretto	Rapporto fra le fasi *liquido : solido*	Concentrazione iniziale				Concentrazione finale			
			Fase liquida		Fase solida		Fase liquida		Fase solida	
			NH_4Cl p. l.	NH_4Cl p. l.	NH_4Cl ‰	NH_4Cl ‰	NH_4Cl p. l.	NH_4Cl p. l.	NH_4Cl ‰	NH_4Cl ‰
			gr.	mgr. mol	gr	mg. mol.	gr	mg. mol.	gr.	mg. mol.
					Processo diretto					
1	—	100:5	26,745	500	—	—	20,370	380,8	12,760	238,4
2	—	»	13,372	250	—	—	8,480	158,5	9,790	183,0
3	—	»	6,686	125	—	—	3,291	61,5	6,794	127,0
4	—	»	5,342	100	—	—	2,498	46,7	5,703	106,6
5	—	»	2,674	50	—	—	0,974	18,2	3,402	65,6
					Processo inverso					
6	1	125:5	16,290	304,6	12,760	238,4	16,390	306,3	12,530	234,2
7	1	200:5	10,190	190,4	»	»	10,400	194,4	12,450	222,1
8	1	300:5	6,789	126,9	»	»	7,077	132,3	11,050	206,5
9	1	500:5	4,077	76,2	»	»	4,301	80,4	10,510	196,3
10	2	150:5	5,649	105,6	9,790	183,0	5,916	110,6	8,997	168,2
11	2	200:5	4,236	79,2	»	»	4,590	85,8	8,383	156,7
12	3	125:5	2,632	49,2	6,794	127,0	2,771	51,8	6,455	120,7

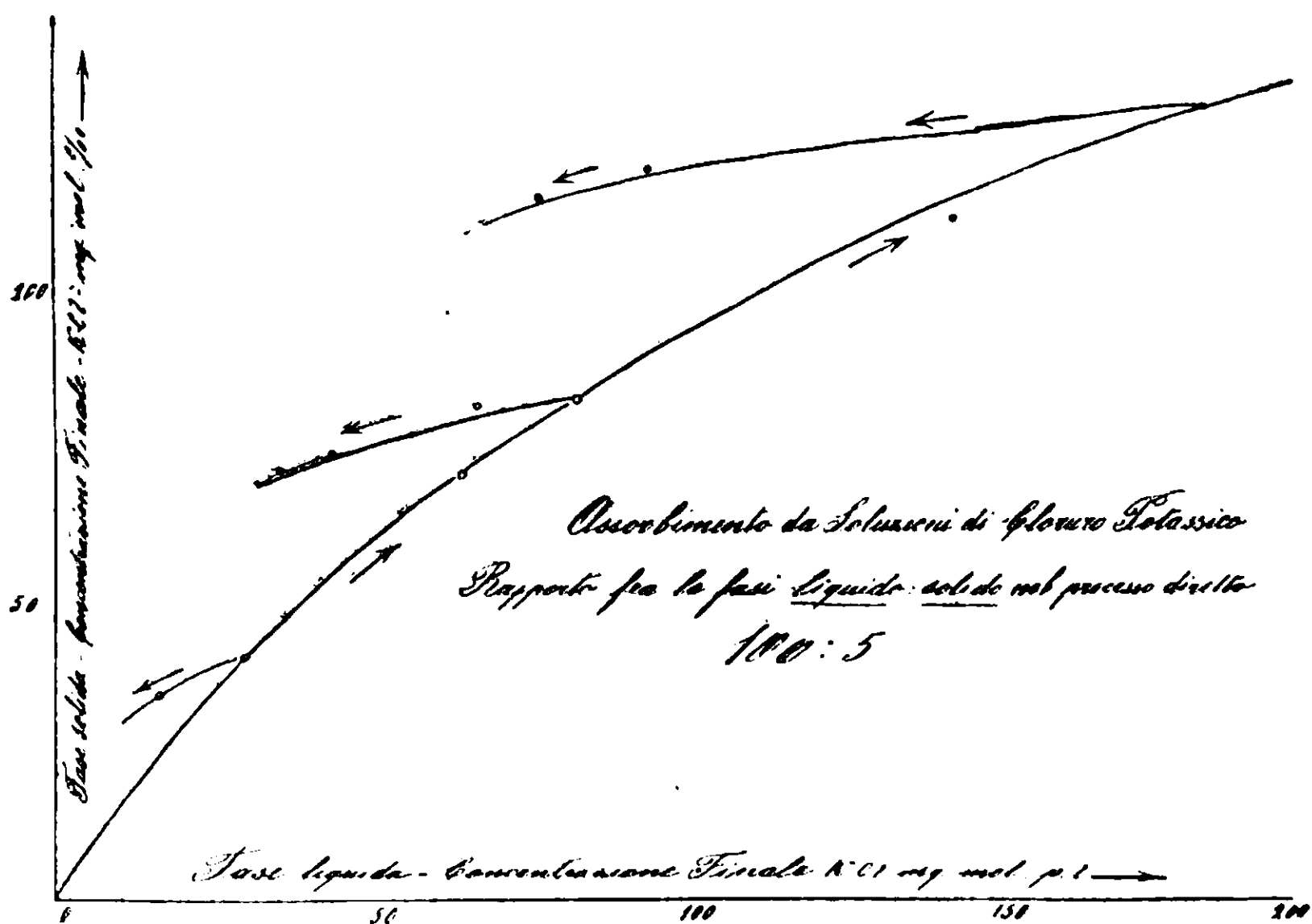
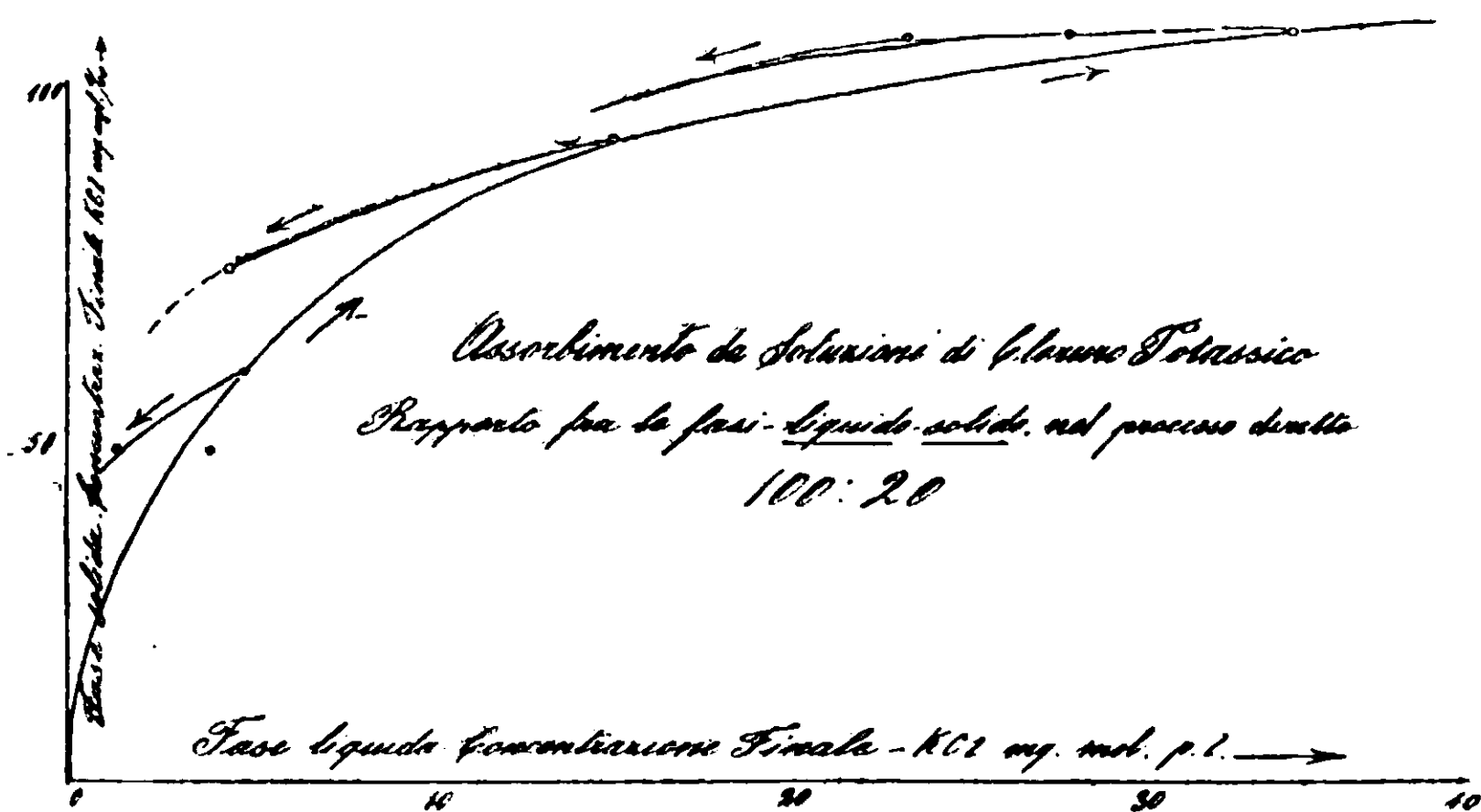
SERIE II — *Assorbimento da soluzioni di cloruro ammonico.*

Numero d' ordine	Numero di riferimento al processo diretto	Rapporto fra le fasi *liquido : solido*	Concentrazione iniziale				Concentrazione finale			
			Fase lipuida		Fase solida		Fase liquida		Fase solida	
			NH_4Cl p. l.	NH_4Cl p. l.	NH_4Cl ‰	NH_4Cl ‰	NH_4Cl p. l.	NH_4C l p. l.	NHCl ‰	NH_4Cl ‰
			gr.	mg. mol.	gr.	mg. mol.	gr.	mg. mol.	gr.	mg. mol.
					Processo diretto					
1	—	100:20	26,745	500	—	—	16.120	301,2	5,818	99,40
2	—	»	13,372	250	—	—	5,659	105,8	3,857	72,10
3	—	»	6,686	125	—	—	1.942	36,3	2,372	44,35
4	—	»	5,349	100	—	—	1 396	26,1	1,977	36,95
5	—	»	2,674	50	—	—	0,567	10,6	1,054	19,70
					Processo inverso					
6	1	150 20	10,740	200,8	5,318	99,40	11,050	206,5	5,082	95,1
7	1	200:20	8,056	150,6	»	»	8,517	159,2	4,857	90,8
8	1	250:20	6.445	120,5	»	»	7,003	130,9	4,616	86.3
9	1	300:20	5,370	100,4	»	»	5,889	110.1	4,541	84.9
10	2	125:20	4,527	84,6	3,857	72,10	4,670	87,3	3,766	70,4
11	2	250:20	2,263	42,3	«	»	2,733	51,1	3,268	61,1
12	3	500:20	3,851	7,2	2,372	44.35	6,740	12,6	1,851	34.6

SERIE III — *Assorbimento da soluzioni di cloruro potassico.*

Numero d' ordine	Numero di riferimento al processo diretto	Rapporto fra le fasi *liquido : solido*	Concentrazione iniziale				Concentrazione finale			
			Fase liquida		Fase solida		Fase liquida		Fase solida	
			KCl p. l.	KCl p. l.	KCl ‰	KCl ‰	KCl p. l.	KCl p. l.	KCl ‰	KCl ‰
			gr.	mg. mol.	gr.	mg. mol.	gr.	mg. mol.	gr.	mg. mol.
					Processo diretto					
1	—	100.5	18,650	250	—	—	13,830	185,4	9,638	129,2
2	—	»	14.920	200	—	—	10,770	144,5	8,279	111,0
3	—	»	9,325	125	—	—	6,273	84 1	6,102	81,8
4	—	»	7,460	100	—	—	4,856	65,1	5.199	69,7
5	—	»	3,730	50	—	—	2,246	30,1	2,969	39,8
					Processo inverso					
6	1	125:5	11,070	148,3	9.638	129,2	11,180	149.8	9,363	125.5
7	1	200:5	6,915	92,7	»	»	7,101	95,2	8.892	119.2
8	1	250:5	5,535	74,2	»	»	5,758	77,2	8,511	114,1
9	3	125:5	5,019	67,3	6.102	81,8	5,051	67,7	6,020	80,7
10	3	200:5	3,141	42,1	»	»	3,305	44,3	5,430	72,8
11	3	250:5	2,506	33,6	»	»	2,685	36,0	5,214	69.9
12	5	200:5	1.126	15,1	2.969	39,8	1,246	16,7	2,469	33,1

Diagr. 2 — ***Prove d'assorbimento*** — **Serie I.**

Diagr. 3 — ***Prove d'assorbimento*** — **Serie II.**

Serie IV — *Assorbimento da soluzioni di cloruro potassico.*

Numero d'ordine	Numero di riferimento ai processo diretto	Rapporto fra le fasi *liquido : solido*	Concentrazione iniziale				Concentrazione finale			
			Fase liquida		Fase solida		Fase liquida		Fase solida	
			KCl p. l.	KCl p. l.	KCl °/oo	KCl °/oo	KCl p. l.	KCl p. l.	KCl °/oo	KCl °/oo
			gr.	mg. mol.	gr.	mg. mol.	gr.	mg. mol.	gr.	mg. mol.
			Processo diretto							
1	—	100:20	18,650	250	—	—	2.618	35,10	8,013	107,4
2	—	»	14,920	200	—	—	1,160	15,60	6,877	92,2
3	—	»	9,325	125	—	—	0,388	5,20	4.468	59.9
4	—	»	7,460	100	—	—	0,306	4,10	3,573	47,9
5	—	»	3,730	50	—	—	—	—	1,865	25,—
			Processo inverso							
6	1	125:20	2.095	28,08	8.013	107,4	2,137	28,64	7,989	107,1
7	1	150:20	1,746	23,40	»	»	1.791	24.00	7,982	107,0
8	2	125:20	0.931	12,48	6.877	92,2	3.506	4,70	5,252	70,4
9	3	200:20	0,194	2.60	4.468	59.9	1,045	1,40	3.580	48.0

Diagr. 4 — *Prove d'assorbimento* — Serie III.

Diagr. 5 — *Prove d'assorbimento* — Serie IV.

La ricerca sperimentale sul processo d'assorbimento venne inoltre condotta, allo scopo di mettere in maggior rilievo il *fenomeno d'isteresi*, secondo un metodo sperimentale alquanto diverso, e analogo a quello già seguito dal *Bayliss* (l. c.) nelle sue ricerche sull'argomento.

Due prove d'assorbimento venivano condotte comparativamente con la sola differenza che in una la fase solida era aggiunta in una sola volta (I) e nella seconda veniva aggiunta nello stesso rapporto, ma frazionatamente, a diverse riprese — precisamente a cinque riprese — (II), sì che lo stato finale eraraggiunto, nella prima prova, direttamente e in modo continuo, e nella seconda, attraverso ad una serie di stati d'equilibrio distinti, e quindi in modo discontinuo.

I risultati della ricerca sonó raccolti nella seguente tabella:

Numero d'ordine	Ricerca	Rapporto fra le fasi *liquido : solido*	Concentrazione iniziale			Concentrazione finale			
			Fase liquida			Fase liquida		Fase solida	
			NH_4Cl p. l.	NH_4Cl p. l.	Normalità	NH_4Cl p. l.	NH_4Cl p. l.	NH_4Cl ‰	NH_4Cl ‰
			gr.	mg. mol.		gr.	mg. mol.	gr.	mg. mol.
1	I	100:5	26,745	500	$^n/_2$	20 360	380.6	12,770	238,8
2	II	»	»	»	»	15,840	296,1	21,810	407,8
3	I	»	13,372	250	$^n/_4$	8,453	158,0	9,838	184.0
4	II	«	»	»	»	5,483	102,5	8,778	294.0
5	I	»	6,686	125	$^n/_8$	3,274	61,2	6,824	127,6
6	II	»	»	»	»	2,636	49,4	8,100	151·2

4. Le conoscenze sperimentali conseguite nelle ricerche ora descritte, sono suscettibili d'essere svolte e integrate, dal punto di vista fisico chimico, quando esse vengono esaminate al lume delle odierne conoscenze di chimica teorica.

Riesce affermato anzitutto, dalle ricerche sul processo sintetico che la composizione del precipitato, considerato nel suo insieme, sia esso costituito da un'unica fase o da più fasi, è suscettibile di variare *in modo continuo* (¹), in funzione della concentrazione delle soluzioni reagenti e delle modalità della reazione. Tale ricerca lascia peraltro affatto insoluta la questione se il precipitato ottenuto sia costituito da un'unica fase a concentrazione variabile o da un miscuglio di fasi distinte; il fatto della continuità della curva delle composizioni costituisce infatti una condizione necessaria alla prima fra le tesi accennate, ma, evidentemente, insufficiente.

La soluzione del problema, nei limiti, almeno, di una prima approssimazione, può esser tratta invece facilmente dalle ricerche di solubilità e di assorbimento.

I sistemi, di cui i diagrammi 1, 2, 3, 4 e 5 forniscono la rappresentazione grafica, appaiono tutti *trivarianti*, ove si trascuri, per un momento, il fenomeno di isteresi chimica.

Assumendo per essi la validità della regola delle fasi, si giunge direttamente alla conclusione ch'essi sono *difasici*; essi risultano quindi da una fase liquida e da un'unica fase solida *a concentrazione variabile* (²).

(¹) La continuità non è, in realtà, che un postulato, in quanto che si sottrae ad ogni indagine sperimentale compresa in limiti finiti, ma che è del tutto logico accettare sino a quando la ricerca sperimentale non ponga in rilievo una lacuna nella serie dei dati.

(²) Movendo da un analogo ordine di considerazioni, l'Isambert traeva già nel 1867, dalla costanza della tensione di dissociazione un criterio distintivo fra i composti, cui da luogo l'ammoniaca in contatto coi cloruri metallici e col carbone, assegnando i primi alla categoria dei composti chimici a composizione definita e i secondi alle soluzioni solide. Per la stessa via Troost et Hautefeuille (Ann. de Ch. et de Phys. [5], *2*, 279 [1874] e più ampiamente Bakhuis Roozeboom e Hoitsema (Arch. Néerlandaises de Sciences Exactes et Mat. *30*, 44 [1895] e Zeit Phys. Ch. *17*, 1 [1895] giungevano a stabilire la natura dell'idruro di palladio.

Più recentemente, in base allo stesso concetto, e alle classiche esperienze del Friedel e sue sulla tensione di disidratazione delle zeoliti, il Tamman poneva quest'ultime tra le soluzioni solide, rispetto all'acqua in esse contenuta, (Wied. Ann. *73*, 16, [1897] e Zeit. Phys. Ch. *27*, 323 [1898] e lo Zambonini (Mem. della R. Acc. dei Lincei [5], *5*, 344 [1904], con processo non peraltro immune da dubbi, avvicinava le stesse specie minerali agli idrogeli del v. Bemmelen.

S'apre qui, peraltro, una questione di alta importanza e complessitá, e tuttavia insoluta, malgrado gli studi e le ricerche numerose, ond'è stata fatta segno in questi ultimi tempi: essa può essere formulata nel modo seguente: *In quali limiti è applicabile la teoria delle fasi ai sistemi colloidali?*

Il problema fu già oggetto d'indagine da parte del *Gibbs* che fissò, da un lato, i limiti d'applicazione della regola della fasi, nei sistemi in cui la superficie di separazione delle fasi è trascurabile di fronte alla massa, e dall'altro segnò le linee fondamentali della trattazione dei sistemi a grande estensione superficiale.

Il risultato, cui conduce l'esame del *Gibbs*, svolto col sussidio di qualche ipotesi sussidiaria – attrazione molecolare e sue limitazioni – si può riassumere nell'aggiunta di un termine Ψ al *potenziale termodinamico interno*, e che è dato dall'espressione

$$M \Psi + A S$$

in cui S esprime la superficie di limitazione e Ψ ed A due quantità che dipendono solamente dalla temperatura e dalla concentrazione.

A questo concetto si ricollega lo svolgimento recente del *Pawlow (l. c.)*.

Le difficoltà varie e gravi, che sono legate al problema, considerato in tutta la sua complessità, e di cui già il v. Bemmelen aveva avuto netta visione [1], sono peraltro lungi dall'esser superate. Da un punto di vista generale, esse possono essere ricondotte a tre ordini distinti di considerazioni:

1. *Lo stato amorfo, quindi instabile, delle fasi solide.* Gli equilibri chimici, cui tali sostanze prendono parte, non possono essere riguardati come stabili, dal punto di vista termodinamico; i sistemi, in tale stato d'equilibrio sfuggono quindi ai metodi d'indagine termodinamica.

2° *Il sistema è suscettibile di modificazioni permanenti.* È noto, grazie alle penetranti indagini critiche del *Duhem* [2], che ove s'imprenda l'esposizione dei principi termodinamici da un punto di

(3) Zeit. f. Anorg. Ch. *18* [1898]; Die Absorption - Dresda 1910 - 346-7.

(4) Journ. de Mathématiques Pures et Appliquées *9*, 305-307 [1893]; Mémoires Couronnées et des Savants étrangérs. R. Acad. de Belgique *54* [1896], I. Les déformations permanenses et l'hysteresis, p. 7; III. Théorie generale des modification permanentes, pag. 7.

vista rigoroso, è necessario porre a base dello svolgimento una nuova ipotesi restrittiva, che il Duhem formula nel modo seguente:

« *Il existe des systemes pour lesquels toute modification, reelle* « *on virtuelle, qui est une suite continue d'états d'équilibre, est* « *une modification réversible; nous n'étudierons que les systèmes* « *qui jouissent de cette proprieté.* »

Lo studio dei sistemi colloidali e delle loro modificazioni, che i classici studi del v. *Bemmelem* e dell'*Hardy* (3) e le ricerche ora compiute rivelano affette da *isteresi*, non può quindi rientrare nei limiti della termodinamica classica. che muove implicitamente dall'ipotesi soprascritta.

3° *La struttura delle fasi e le insufficienti conoscenze sulla natura delle azioni superficiali*, che sottraggono il sistema alla *regola delle fasi*, nella sua forma prima (*Gibbs*) e rendono dubbia l'applicazione della regola più generale del *Pawlow* (4).

Vien meno quindi, o riesce di incerto valore, il sussidio di uno dei più penetranti strumenti d'indagine, sì che rièsce solo possibile asserire, quale risultato d'indagine sperimentale, che i sistemi studiali sono *trivarianti* e sono *suscettibili di modificazioni permanenti*

L'insieme dei fatti accertati nell'ampio dominio dell'assorbimento e delle nostre conoscenze teoriche, considerati da un punto di vista generale, non permette quindi ancora di svolgere una rappresentazione, che, scevra d'elementi arbitrari, dia ragione dei fatti molteplici, sperimentali e d'osservazione, sino ad ora raccolti. Pare frattanto possibile, in base alle nuove conoscenze, considerare da un più alto punto di vista le rappresentazioni sino ad altre proposte del complesso fenomeno.

(1) Proc. of The Royal Soc. *66*; 95-109 [1900].

(2) Tra i notevoli contributi teorici e sperimentali, per quanto non sempre immuni da critiche, converrà citare: Hardy (l. c.) e Pauli (Beziehung der Kolloidch zur Physiol. Leipzig 1906, pag. 15).

In base a numerose osservazioni sulle proprietà ottiche, sui punti di fusione e di solidificazione (gelificazione), il Pauli è giunto a concludere che i geli devono essere riguardati come sistemi monofasici, il che contrasta evidentemente con le rappresentazioni dei geli date da Guthrie, da Lehmann, da Quinke. dal v. Bemmelen, dall'Hardy e dal Bütschli.

Da nn diverso punto di vista devono essere riguardati i lavori di Galeotti (Zeit. Physiol. Ch. *40*, 492 549 [1904]) e del Bruni (Gazz. Ch. It. *37*. I, 244, [1901]; Rend. R. Acc. dei Lincei, [5], *9*, I, 354 [1900]).

5. Il risultato delle indagini sperimentali e teoriche ora compiute, insieme alle conoscenze già precedentemente acquisite, possono infatti fornire qualche più saldo criterio di valutazione dei tentativi esposti nel principio di questo lavoro.

Anzitutto il *fenomeno d'isteresi*, che, per le ricerche testè compiute, si avvera tanto nel campo dell'assorbimento gassoso, che da soluzioni, rivela l'insufficienza della concezione meccanica del fenomeno, considerato nella sua generalità [1]. Si deve indurre, in base alle nostre conoscenze sul fenomeno d'assorbimento da noi studiato, che oltre ad un'azione superficiale fra le due fasi, devono aver luogo azioni d'altra natura, che le conoscenze attuali lasciano ancora indeterminate.

La nozione del *fenomeno d'isteresi* e della *trivarianza* del sistema permette inoltre di superare agevolmente le obiezioni al concetto d'assorbimento, contenute nelle concezioni del *v. Weimarn* e del *Malfitano*, considerate in sè [2]. Come si è già notato, le vedute del Malfitano sulle relazioni che legano le forze chimiche alle forze capillari, in quanto sfuggono ad ogni controllo sperimentale, costituiscono, *dal nostro punto di vista essenzialmente sperimentale* un'ipotesi indifferente.

Nella concezione del *Robertson*, cui si ricollega sostanzialmente in parte almeno, il più ampio sviluppo del *Pawlow*, si riassumono le obiezioni maggiormente significative al concetto d'assorbimento e insieme i concetti più rispondenti ad una adeguata rappresentazione del fenomeno.

Degli argomenti che il *Robertson* adduce a sostegno della sua tesi, alcuni hanno consistenza meramente verbale, e di essi non è quindi il caso di occuparci; altri riposano invece su dati di fatto e di concetto, di valore indiscusso, e possono quindi essere oggetto d'indagine.

(1) È possibile che la concezione meccanica del fenomeno, che il Freundlich ha svolto come problema speciale della Chimica Capillare, considerati nei riguardi speciali ond'è sorta – assorbimento da parte di sostanze finamente divise (carbone, caolino, ecc.) - sia non solo adeguata, ma anche rispondente al vero. A ciò risponde anche il fatto della reversibilità del fenomeno (Wihl. Ostwald, Freundlich, Herzog e Adler) che non si avvera nell'assorbimento, in generale.

(2) Per mantenere ad esse qualche valore è necessario porsi dal punto di vista del Robertson e del Pawlow.

Il *Robertson* assume anzitutto, quali criteri distintivi dei fenomeni chimici in generale la *legge delle mass' attive* di *Guldberg* e *Waage* e l' *isocora di reazione* di *Van 't Hoff*, e, col sussidio dei concetti già svolti da *Gibbs*, riesce a ricondurre i fenomeni di assorbimento, considerati dal lato puramente formale, nell'ambito dei fenomeni chimici sopra definiti.

Non è possibile approfondire qui l'esame della questione, che rimane nelle sue linee generali insoluta, malgrado i larghi contributi teorici e sperimentali che ad essa, considerata in un suo aspetto speciale - l'*immunochimica* - hanno portato l'*Arrhenius*, da solo e in collaborazione col *Madsen* (1) il *Nernst* (2), l'*Enrlich* (3) ed altri ricercatori numerosi. Solo converrà notare, circa il valore logico dell'argomento che, in quanto esso rispose su un'analogia puramente matematica, non offre che incerto criterio d'induzione logica.

Scende peraltro da tale modo di considerare le cose, una questione d' importanza fondamentale e che il Robertson ha, primo, formulato in modo sicuro: *se il fatto della « trivarianza » dei sistemi costituiti da un composto d'assorbimento in contatto con una fase a concentrazione variabile, liquida o gassosa, possa essere ricondotto alla variabilità di un « potenziale chimico superficiale »* o, seguendo la nomenclatura introdotta dal *Duhem*, *se l'equilibrio, cui dànno luogo tali sistemi* possa essere considerato come un « *falso equilibrio apparente* ».

Posta in questi termini, la questione conduce ad una concezione molto più ampia, che non quelle sinora considerata, del fenomeno d'assorbimento, e che comprende, come caso speciale la concezione fisica già considerata dal *Gibbs* e dal *Thomson* (J. J.) e svolta dal *Freundlich;* ma che ad un esame alquanto approfondito, si mostra ancora inadeguata ai fatti.

Non è facile stabilire, in ragione della sua ampiezza, sopratutto se si considera nello sviluppo dal *Pawlow*, l'elemento di vero in essa contenuto, e certo non sono senza valore, sebbene soggetti a

(1) Arrhenius, Immuno-chemie, Leipzig. 1907; Arrhenius e Madsen, Zeit. Phys. Ch. *44*: 7 62 [1903]; Bull. Acad. Roy. des Sciences et des Lettres de Danemark 1904, n. 4; Zeit. f. Elektr. *10*, 661-664, [1904], ecc.

(2) Nernst - Zeit. f. Elektr. *10*, 377-380 [1904].

(3) Ehrlich - Deutsche Med. Wochensch. 1898. 595.

critica, i fatti sperimentali addotti dal *Robertson* a sostegno della sua tesi; è fuori d'ogni dubbio, peraltro, ch'essa, posta in relazione coi fatti, nella loro complessità, presenta difficoltà numerose e tuttora insuperate.

Anzitutto a spiegare la *trivarianza* dei sistemi considerati è necessario ricorrere alla supposizione di un *potenziale chimico superficiale* continuamente variabile, oltre che con la concentrazione della fase fluida presente, con la *concentrazione* della fase solida, il che involge difficoltà non lievi, fors'anco insuperabili, restando nel campo della concezione del *Robertson*.

In secondo luogo, anche nella forma più ampia e generale ond'è stata svolta dal *Pawlow*, si presenta inadeguata alla spiegazione del *fenomeno d'isteresi*, preso nella sua più larga significazione.

In altri termini, per rendere le concezioni svolte, in base alla termodinamica, adeguate ai fatti, non è sufficiente, in generale, la considerazione delle azioni superficiali, che si svolgono fra le fasi come nei *falsi equilibrii apparenti;* ma si richiede, forse, una concezione, che muova da ben più ampie basi teoriche, cui il *Duhem* (¹) ha dato, primo, forma scientifica.

Se si deve quindi esprimere su di essa un giudizio conclusivo, si è indotti ad asserire che essa, pur presentando fra le rappresentazioni sino ad ora proposte, la più ampia comprensione e teorica e sperimentale, *si rivela insufficiente a spiegare l'insieme molteplice dei fatti;* rimane quindi ora solo a discutere entro quali limiti essa possa considerarsi *utile* e rispondente agli scopi economici del progresso conoscitivo.

6. È compito della ricerca ventura lo stabilire i limiti di validità della rappresentazione ora discussa, e d'integrarla via via, col procedere delle conoscenze sperimentali sull'argomento. Per quanto riguarda poi le difficoltà, sinora insuperate, inerenti al processo di isteresi, la via segnata dal *Duhem* (¹) ne' suoi classici studi sull'ar-

(¹) « Théorie Thermodynamique de la viscosité, du frottement, et des faux équilibres chimiques ». Paris 1896, v. anche Mém de la Société des Sciences Phys. et Nat. de Bordeaux [5] 2 [1896].

(¹) « Sur les deformations permanentes et l'hysteresis », Mémoires Couronnées et Memoires des Savants étrangérs. R. Acad de Belgique *54* [1896], *56* [1898], *62* [1902]; « Die dauernde Aenderung und die Thermodynamik » (7. Abhandl). Zeit. Phys. Ch. *22*, 545 [1897]; *23*, 193 e 497 [1897]; *28*, 577 [1899]; *33*, 641 [1900]; *34*, 312 e 683 [1900]; « On emission and absorption of water by colloidal matter » The Jour. of Phys. Ch. *4*, 65-122 [1900].

gomento, potrebbe condurre a risultati preziosi, e per la conoscenza del fenomeno in sè, e per lo sviluppo di quella più ampia e più generale termodinamica, di cui il *Duhem* ha genialmente gettate le basi.

Un secondo indirizzo d'indagine potrebbe indubbiamente esser dato, frattanto, da un più ampio sviluppo delle teorie generali sullo stato colloidale, cui la conoscenza dei composti d'assorbimento e della loro formazione si lega direttamente.

Le teorie sullo stato colloidale di *Hardy*, di *Bredig,* di *Biltitzer*, pure nel loro stato attuale di sviluppo, racchiudono alcune vedute, che, ulteriormente svolte, possono sin d'ora gettare qualche luce sull'interessante fenomeno. L'ipotesi elettrica, ond'esse muovono, considerata sotto un certo aspetto e in base alle odierne teorie fisico chimiche, offre forse la possibilità di una sintesi fra le varie rappresentazioni possibili, e solo differenti per divergenze nominali.

Ugualmente, potrà scendere qualche luce sul complesso argomento da una più profonda e meno incerta conoscenza del *fenomeno di precipitazione* cui il *fenomeno d'assorbimento* è intimamente legato, se non esclusivamente ([2]).

Del resto, qui, come in ogni altro campo d'indagine, occorre non riporre eccessiva fiducia negli schemi astratti che, se riassumono in un dato istante l'insieme delle conoscenze, possono rendere qualche non lieve servigio alla conoscenza ed essere così temporaneamente strumento di progresso; ma che, col fissarsi, possono infine essere d'ostacolo alla conoscenza stessa e ritardarne il progresso.

7. Lo studio dei fenomeni d'isteresi chimica ora descritti, e insieme di quelli noti per le classiche ricerche del *v. Bemmelen e* dell'*Hardy*, potrebbe essere proseguito, sia dal punto di vista teorico che da quello sperimentale, in base alla dottrina delle deformazioni permanenti e dell'isteresi, svolta dal *Duhem* (l. c.).

([2]) Alludo alle interessanti ricerche compiute dal Paternò, in collaborazione col Cingolani, sull'influenza dei colloidi presenti in una soluzione sul comportamento crioscopico della sostanza sciolta, i cui risultati, anche secondo l'A., paiono potersi spiegare ricorrendo ad un fenomeno di « associazione » della sostanza sciolta o dei suoi ioni con le particelle colloidali presenti. (Paternò. Conf. tenuta alla Soc. Ch. di Milano, Rend. Soc. Ch. Ital. [2] *2*, 308; Gazz. Ch. Ital. *40*, 537 [1910]).

Tale indagine non potrebbe peraltro essere facilmente contenuta nei limiti assegnati a questo lavoro, da cui differisce anche per indole e metodo; opportunamente svolto, e in modo rispondente alla sua complessità, essa potrà trovar luogo in altro lavoro che ho in animo di compiere. Solo converrà notare, conformemente alle tendenze odierne dello spirito scientifico, che il fenomeno d'isteresi chimica, come ogni altro fenomeno d'isteresi, non involge necessariamente la sostituzione di equazioni funzionali alle classiche operazioni differenziali, nella rappresentazione del fenomeno; l'introduzione di una o più variabili nascoste permette sempre di ricondurre il sistema alla dinamica classica. Per questa via, il sistema, che pareva trascendere le conoscenze e i metodi d'indagine consueti, rientra nel campo dei nostri limitati mezzi conoscitivi; si schiude così una questione di importanza somma e che può sin d'ora ritenersi feconda: la ricerca del significato da attribuirsi alle variabili introdotte, in relazione alle diverse ipotesi possibili nei limiti delle conoscenze sperimentali.

8. *Riassunto e conclusioni.* — L'insieme dei risultati delle indagini sperimentali, che formano l'oggetto di questo lavoro, e di quelle compiute in precedenza, sullo stesso argomento, considerati da un punto di vista generale, possono essere riassunti nel modo seguente:

1. *Alcune fasi solide, di struttura e caratteri speciali, poste in contatto con una fase fluida, liquida o gassosa, a concentrazione variabile, dànno luogo ad un sistema* TRIVARIANTE; *il sistema deve quindi essere riguardato come costituito da una fase solida* A CONCENTRAZIONE VARIABILE.

2. *Il sistema presenta il* FENOMENO D'ISTERESI CHIMICA, *o, in altri termini, è suscettibile di modificazioni permanenti.*

La serie delle considerazioni svolte, conduce, d'altra parte, al risultato seguente:

Le rappresentazioni diverse sino ad ora proposte per l'insieme dei fenomeni molteplici, che comprendiamo nella denominazione di fenomeni d'assorbimento, e quelle possibili allo stato attuale delle nostre conoscenze, si rivelano, ad un esame accurato dei fatti, del tutto inadeguate alla loro spiegazione, e talora in aperto contrasto con essi.

Scende da questi fatti la necessità di riguardare il *concetto di*

assorbimento, definito dalle classiche ricerche del *v. Bemmelen* e da quelle successive, da un punto di vista *nettamente sperimentale*, rinunciando, nei limiti delle conoscenze attuali, alla soluzione definitiva del problema, che pare trascendere, aia dal punto di vista teorico che da quello sperimentale, i nostri limitati mezzi d' indagine.

Le conoscenze sperimentali acquisite nel vasto campo dei *fenomeni d'assorbimento* non sono, d'altra parte, da considerarsi come meno feconde, pel difetto di una rappresentazione che, più o meno fondata sui fatti, ne renda più agevole la comprensione. La questione è di carattere puramente *economico*.

Nulla, peraltro, si oppone a che si assumano, a definire il concetto di assorbimento, l'insieme dei fatti, e delle conoscenze sperimentali ad esso relative.

In attesa quindi che la ricerca ventura schiuda la via ad una più ampia concezione del complesso fenomeno, è possibile considerare il *concetto d'assorbimento* come sufficientemente definito dai fatti molteplici e dalle conoscenze sperimentali, messe in luce nelle svariate ricerche sull'argomento.

Spogliato così dai problemi indifferenti e insieme delle concezioni arbitrarie, che vi si erano sovrapposte, il problema generale appare sin d'ora suscettibile di un *principio di soluzione*.

Mi è grado e doveroso rendere al prof. *Menozzi*, nel cui Laboratorio ho potuto compiere le ricerche che sono oggetto di questo lavoro, le più vive grazie.

Dal Laboratorio di Chimica Agraria della R. Scuola Superiore d'Agricoltura di Milano.

Ottavo Congresso Internazionale di chimica applicata.

Il comitato esecutivo de'l'ottavo Congresso Internazionale di chimica applicata che si terrà in Washington dal 4 al 13 settembre 1912 comunica gli argomenti di applicazione e di interesse internaziona'e che sono stati deferiti all'ottavo Congresso:

1) Rapporto del a Commissione internazionale per l'unificazione dei metodi di analisi nelle materie alimentari.

2) Unificazione dei termini da usarsi nel riportare i risultati delle analisi di terreni, di materie fertilizzanti e di ceneri.

3) La revisione periodica dei metodi ufficiali per le analisi agricole.

4) Valutazione dei metodi analitici da applicarsi alle resine e alle sostanze resinose.

5) Definizione di « materia volatile » da applicarsi all'analisi dei combustibili.

6) Principii uniformi da applicarsi negli appelli ad arbitri.

7) Valutazione delle prove per la stabilità degli esplosivi.

8) Fondazione di un ufficio centrale per le fermentazioni.

9) Rapporto del comitato provvisorio su:

a) una maggiore uniformità nelle provviste commerciali di droghe potenti e nei mezzi di determinarle.

b) ravvicinamento delle farmacopee di tutto il mondo a tipi comuni.

10) Rapporto del Comitato sulle costanti fisico chimiche e sulla nomenclatura termochimica.

11) Rapporto della commissione incaricata di eseguire ricerche in collaborazione cogli industriali sui materiali usati nelle arti ceramiche, di incoraggiare l'uso di sostanze non contenenti piombo. di restringere l'uso di materiali piombiferi, e di condurre ricerche riguardanti l'igiene degli operai che lavorano nelle industrie ceramiche.

12) Rapporto sulla conservazione internazionale delle ricchezze naturali

12) Rapporti sulle seguenti questioni:

a) L'esercizio dell'industria in uno dei paesi soggetti alla convenzione internazionale per la protezione della proprietà industriale in relazione colla protezione dei propietari di brevetti con-

tro la revoca dei loro brevetti in tutti i paesi soggetti alla convenzione stessa.

b) Brevetti internazionali.

c) Legislazione internazionale uniforme sui brevetti e sui marchi di fabbrica.

d) Sul modo di brevettare i prodotti farmaceutici.

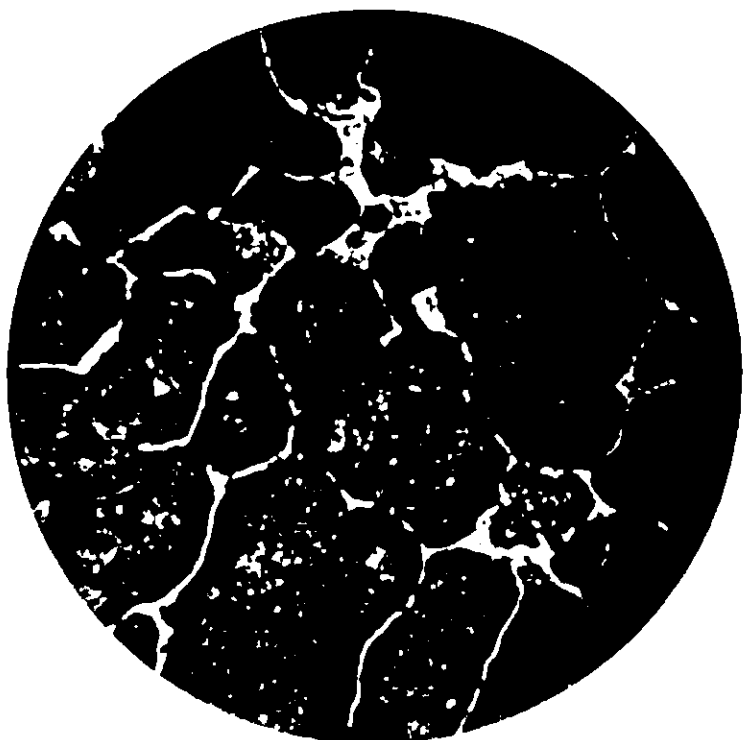
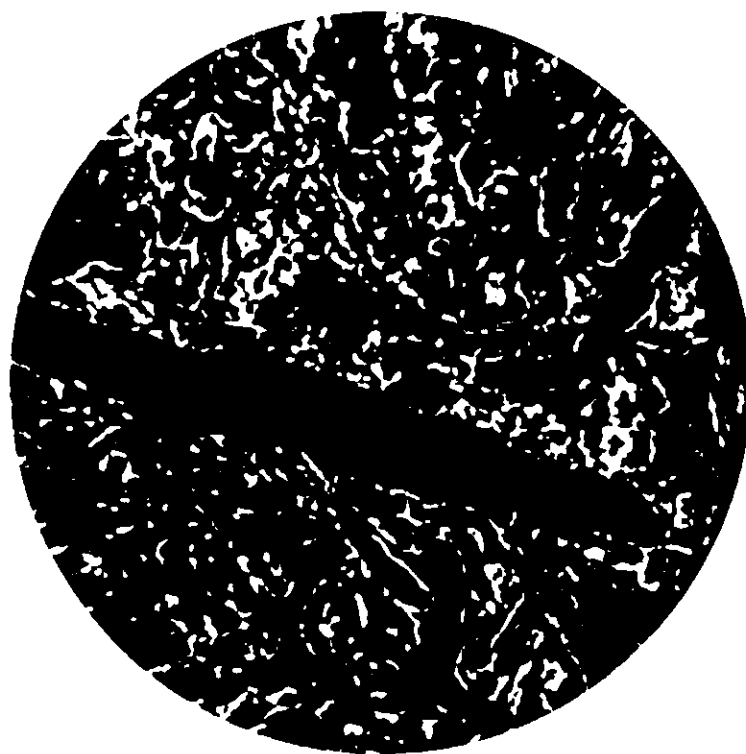
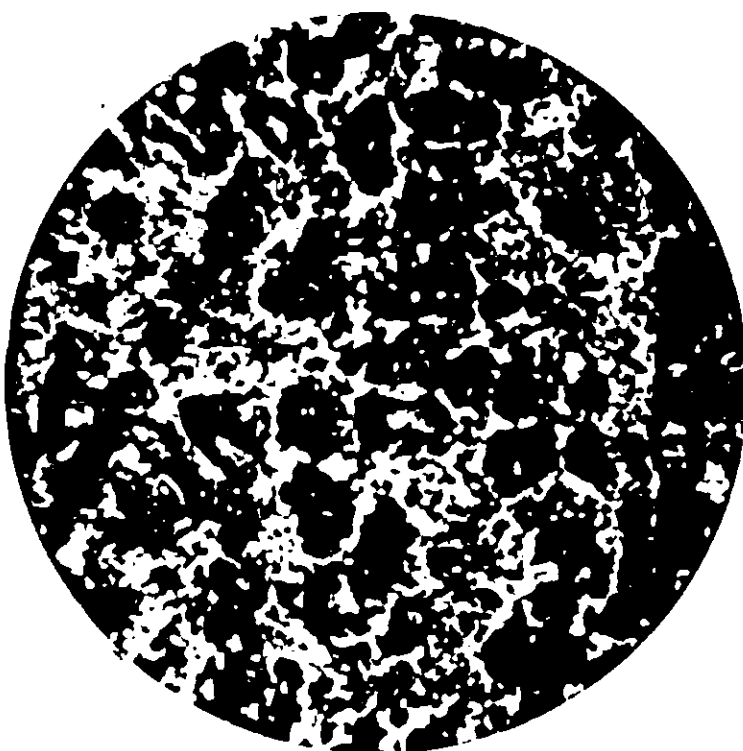
e) Uso della priorità dentro gli Stati aderenti alla convenzione.

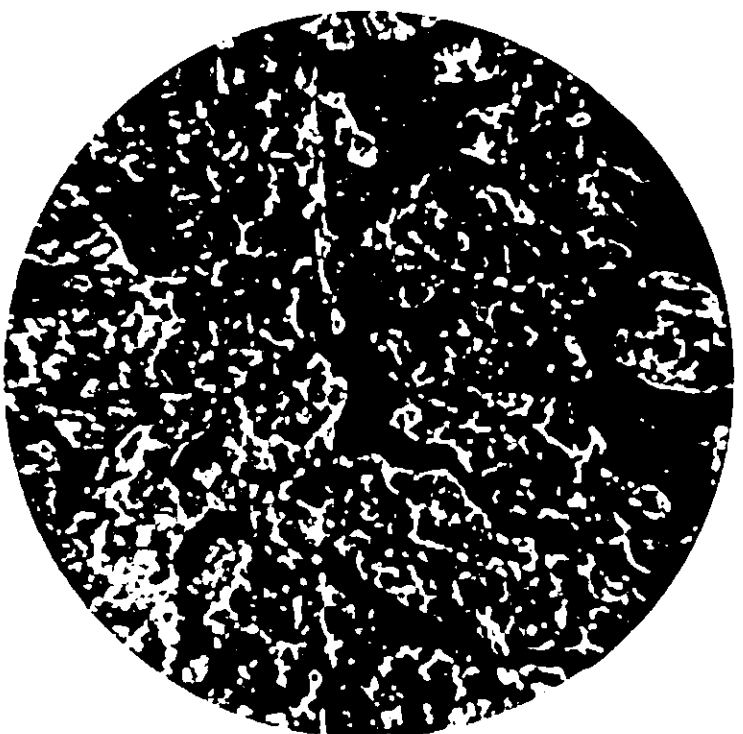
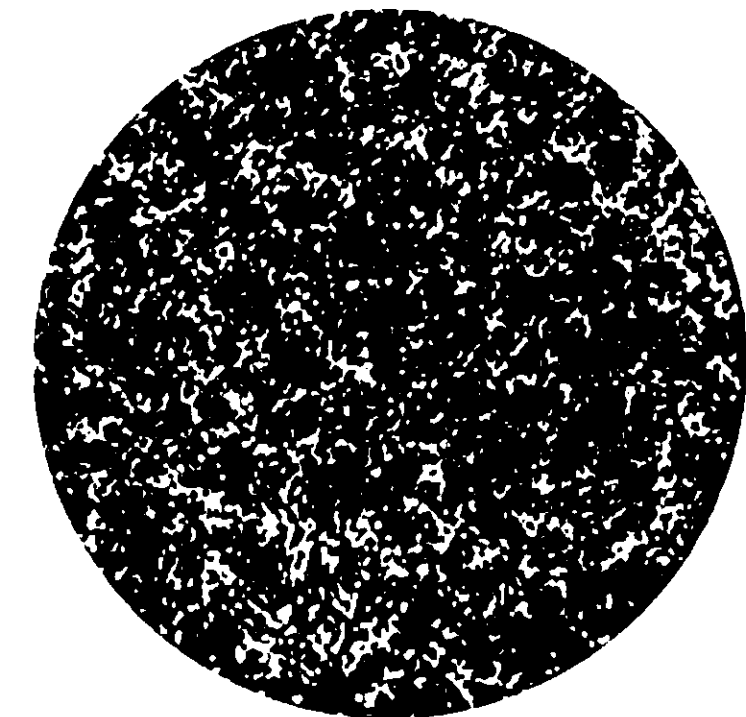
f) Deposito internazionale di pieghi sigillati.

Direttore Responsabile **Emanuele Paternò.**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

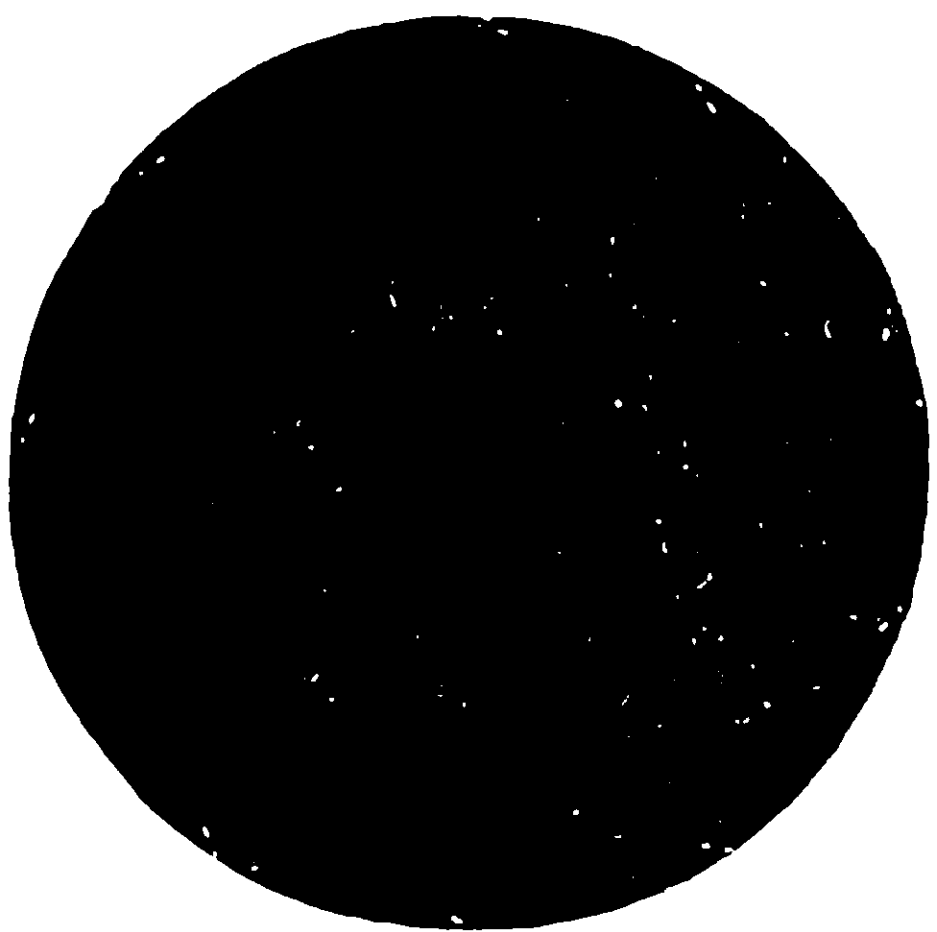
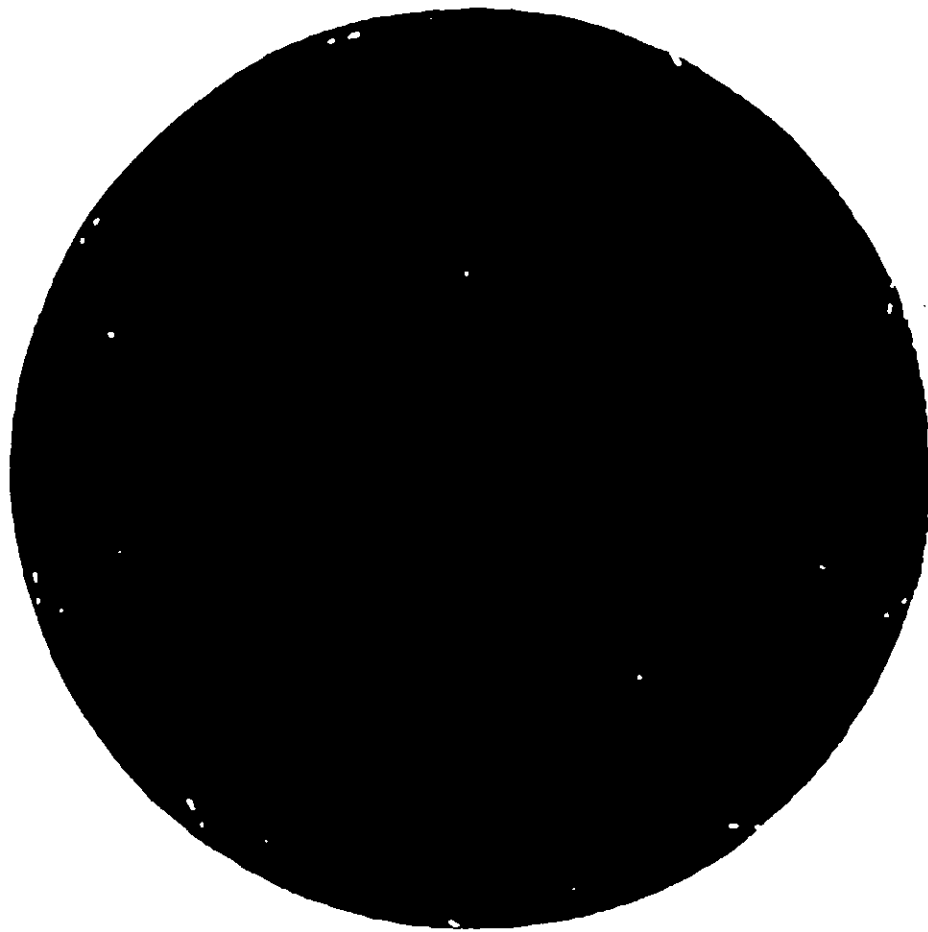
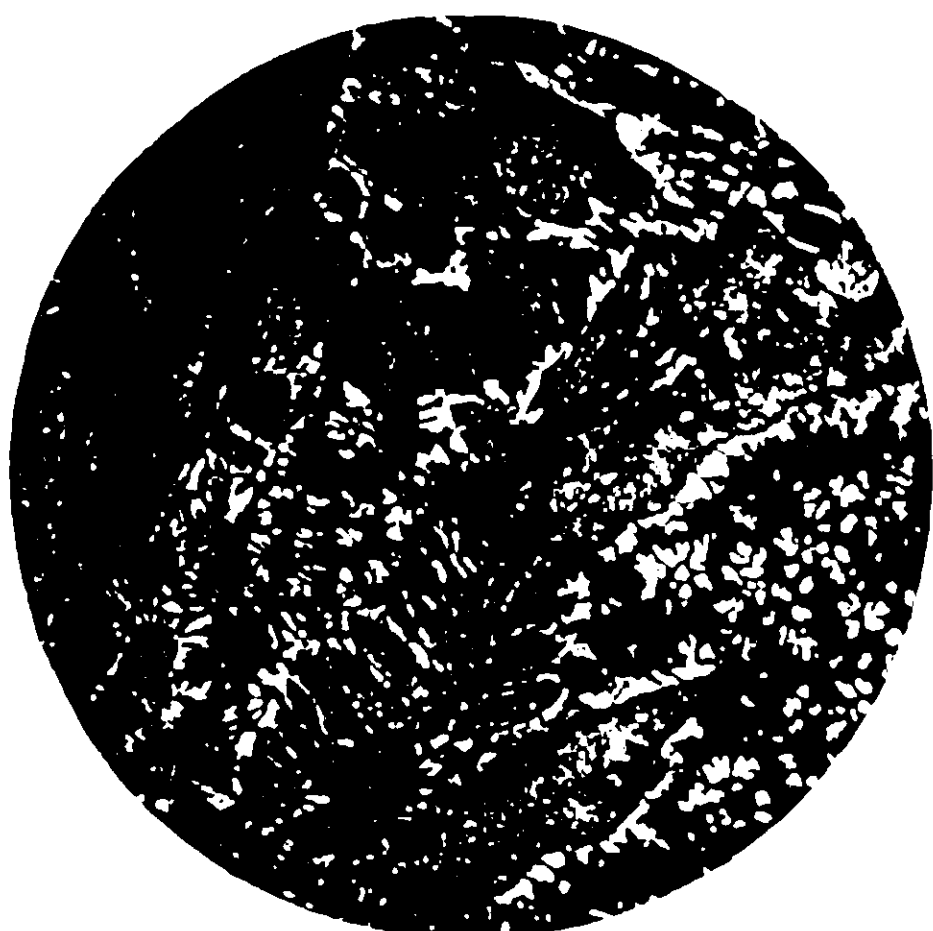
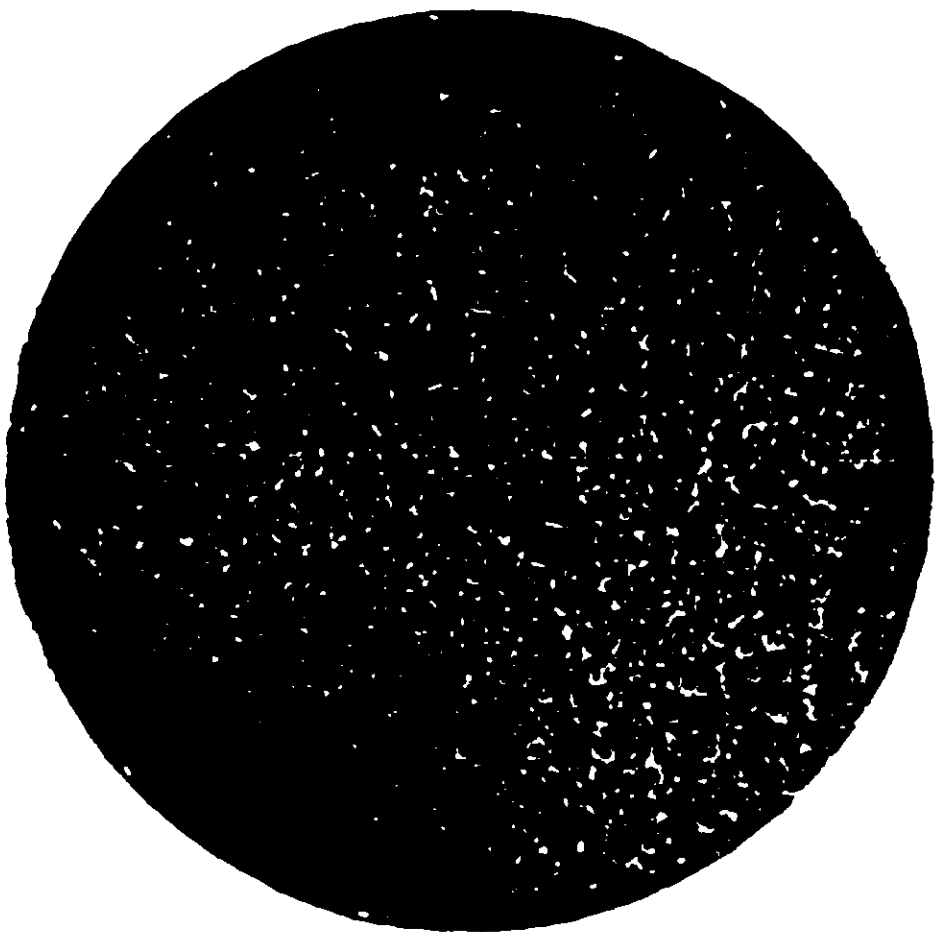
M. LEVI-MALVANO ed O. CECCARELLI.

Il sistema ternario zinco-piombo-stagno.

Fot. 1.

Fot. 2.

Fot. 3.

Fot. 4

Fot. 5.

Fot. 6.

Fot. 1.

Fot. 2.

Fot. 3.

Fot. 4.

Fot. 5.

Fot. 6.

Fot. 7.

Fot. 8.

Fot. 9.

Fot. 10.

Fot. 11.

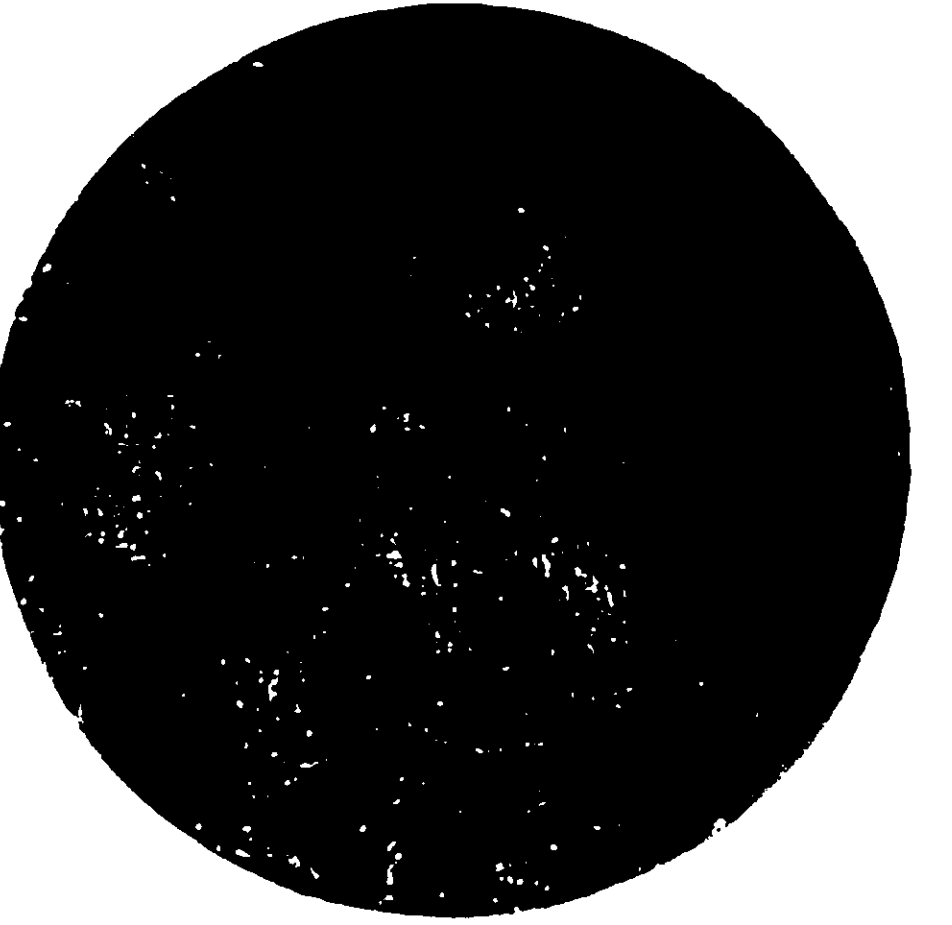
Fot. 12.

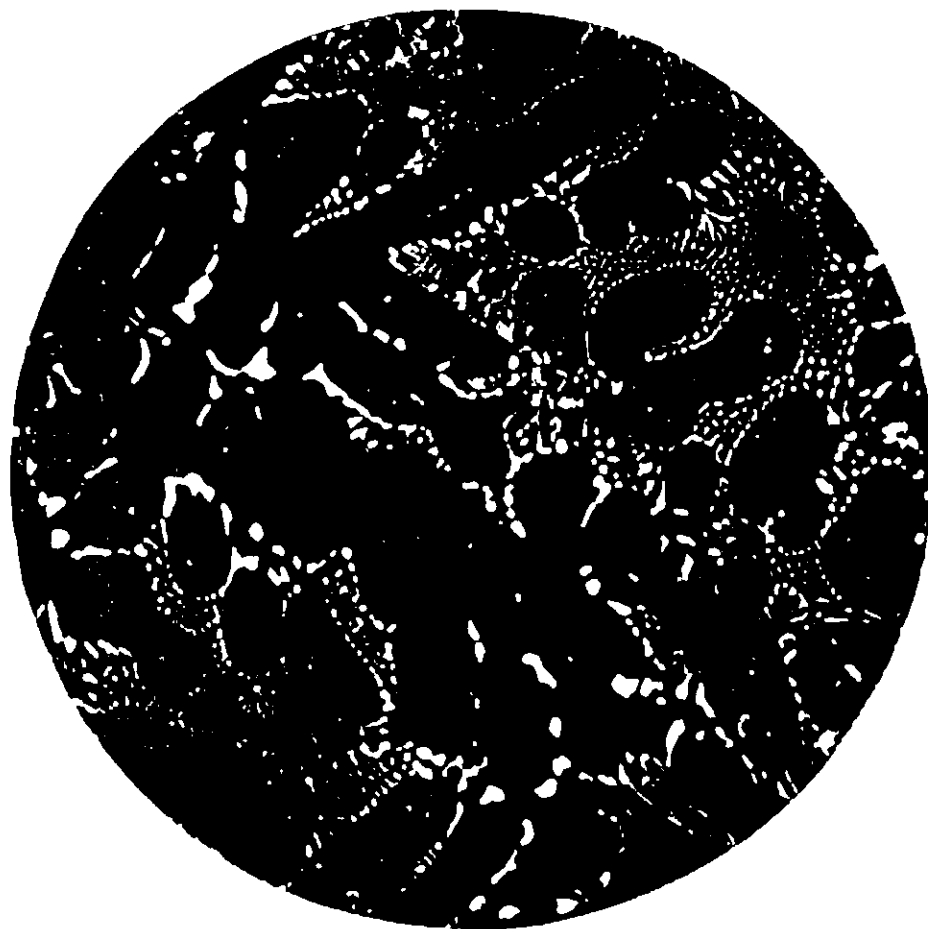
FOT. 13.

FOT. 14

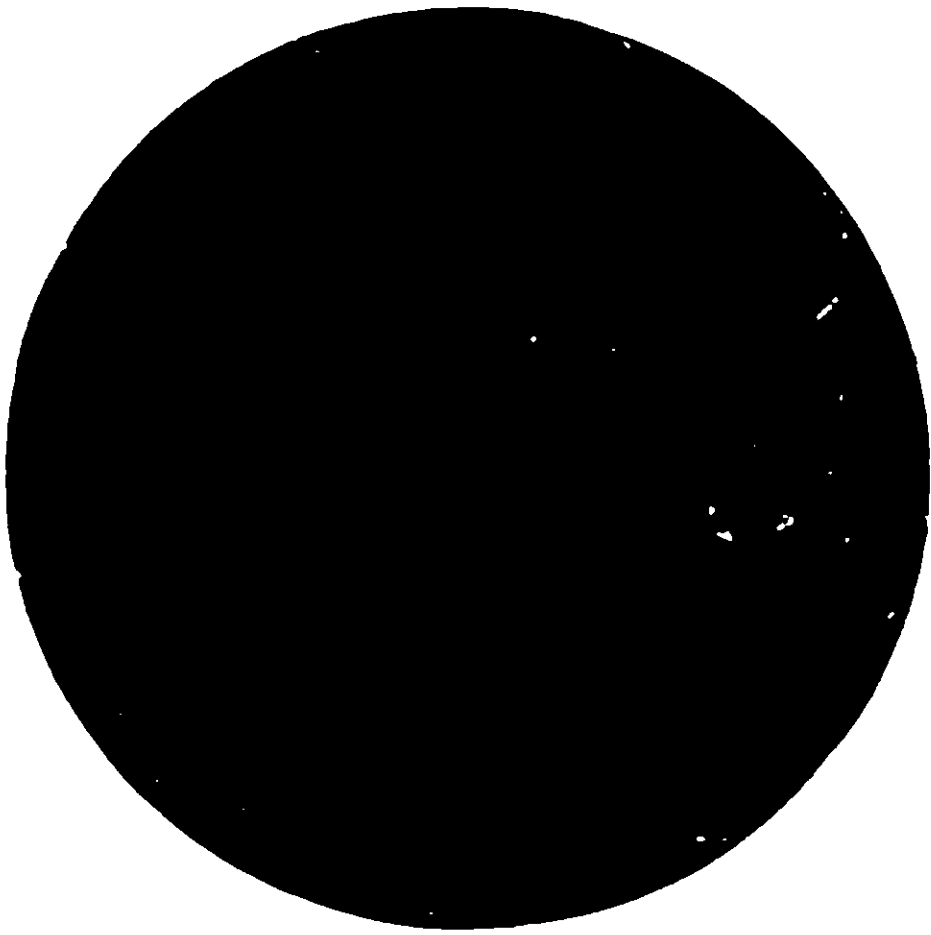
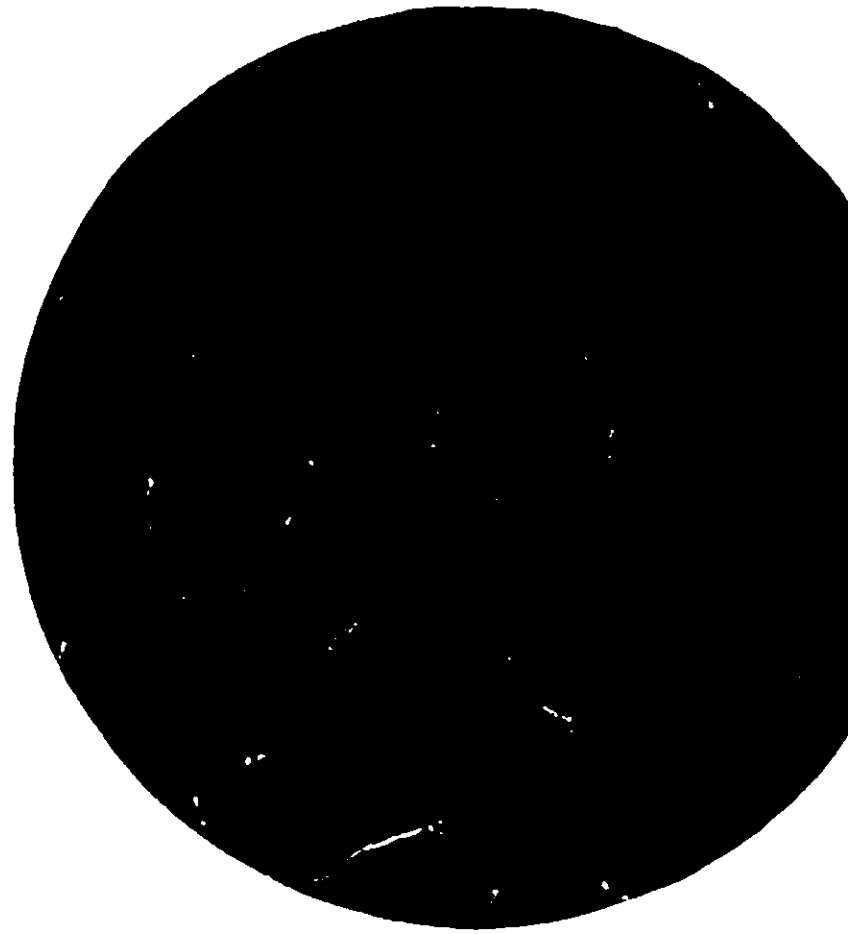
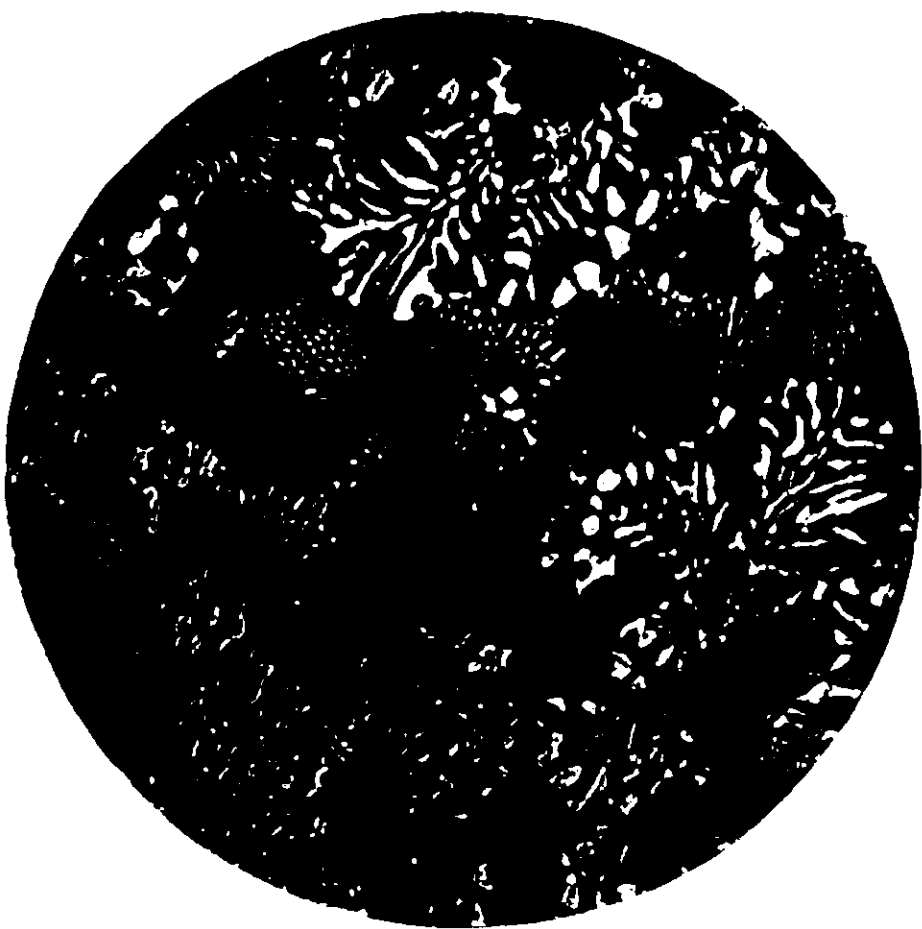
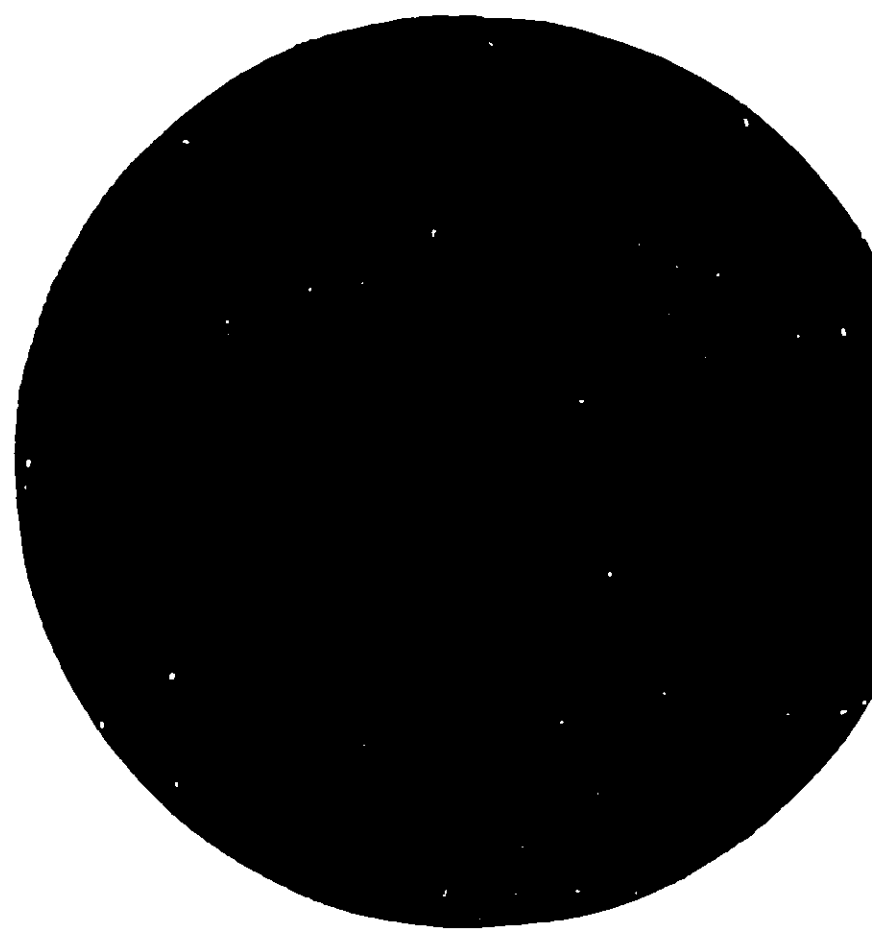
FOT. 15.

FOT. 16.

FOT. 17.

FOT. 18.

FOT. 1.

FOT. 2.

FOT. 3.

FOT. 4.

Fot. 5.

Fot. 6.

Fot. 7.

Fot. 8.

Apparecchio a lavorazione continua per distillazioni frazionate nel vuoto

Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO.

(Giunta il 27 febbraio 1911).

Occorre spesso nei laboratorii di dover fare delle distillazioni frazionate nel vuoto, ma con gli apparecchi ora in uso, l'operazione presenta delle difficoltà notevoli quando si tratta di dover distillare grandi quantità di liquido e di dover ricavare da esso numerose frazioni.

Infatti, esaminando gli apparecchi a tal uso adibiti, vediamo come l'apparecchio del Brühi, per esempio, che è il più usato, non permetta che frazionamento di piccole quantità di liquido, poche centinaia di centimetri cubici, data la piccola capacità dei tubetti di raccolta, a meno di non usare un apparecchio di dimensioni gigantesche, poco pratico se si pensa che esso deve essere applicato ad un aspiratore ad acqua, quali quelli usati nei nostri laboratorii. Gli altri apparecchi del Bredt, del Gautier e del Paulj, sono poco maneggevoli per il grande numero di palloni che richiedono qualora si vogliano avere numerose frazioni, e pel grande volume in cui l'aspiratore deve mantenere il vuoto, che d'altra parte è più difficile ad ottenere per le moleplici giunte in gomma o per i numerosi tappi che fanno parte dell'apparecchio.

Tutti questi hanno poi in comune il grave inconveniente di non permettere all'operatore di regolare il frazionamento con altra guida che quella del termometro, che dà indicazioni abbastanza incerte, dato che la temperatura dei vapori dipende dalla maggiore o minore rapidità di ebullizione del liquido da distillare, e per il fatto che i limiti di temperatura di distillazione dei miscugli nel vuoto, sono assai più ristretti che a pressione ordinaria.

Trattandosi, nel caso nostro di frazionare molti litri di un'essenza, per ricavarne un grande numero di frazioni, dopo aver avuto esito poco soddisfacente con gli altri apparecchi compreso quello di Brühl che ci fecero perdere oltre due mesi di tempo per non ricavare che delle frazioni mal distinte e in piccola propor-

zione, costruimmo l'apparecchio che illustriamo, che ci diede ottimi risultati, rispondendo completamente alle nostre esigenze per la sua semplicità e per la regolarità del suo funzionamento; giacchè in pochi giorni abbiamo potuto frazionare più di 6 chilogr. di essenza del Bupleurum fruticosum. facendone non meno di 60 frazioni.

L'apparecchio è tale che permette una lavorazione continua e per grandi quantità di liquido.

Consta essenzialmente di pallone, capace di circa cinque litri, riscaldabile a bagno-maria, chiuso da un tappo a due fori, per uno dei quali passa il deflemmatore, munito di termometro al gomito che esso fa col collo del pallone, che conduce al refrigerante, per l'altro foro passa un sifone munito di robinetto (r) e colla punta esterna rivestita da una reticella di platino che funziona da filtro. Questo sifone permette di ricaricare il pallone quando esso sia vuoto.

L'estremità del refrigerante comunica per mezzo di un tappo forato, col collettore e distributore, che è la parte più interessante dell'apparecchio.

Questo è formato da un tubo (E-A-D) piegato presso a poco ad U, ma con un'appendice (H) che si inserisce al vertice dell'U, punto in cui si trova un rubinetto a tre vie, (A). A metà delle branche parallele dell'U, si trova una traversa, formata da un tubo a T, munito pure di robinetto (B) ma a due sole vie, tra loro ad angolo retto, in modo che si possa stabilire la comunicazione tra la branca mediana del tubo a T (L) ed una delle laterali (K-Z) e tra una di queste e l'esterno, a mezzo di un'apertura (M).

Le estremità delle branche parallele del tubo ad U, sono terminate da due tubi concentrici, in vetro, inclinati verso l'esterno e vuoti, simili a quelli che formano il tappo delle spruzzette da da acqua distillata, tipo Drexsel ma si adattano ai palloni, anzichè a smeriglio, per mezzo di una guarnizione di gomma, consistente in un tappo con un largo foro centrale, in cui si introduce il tubo più largo.

I tubi centrali di questi tappi, più lunghi di qualche centimetro dei tappi stessi, sono poi collegati fra loro in modo da formare un secondo tubo ad U munito nell'incrocio delle branche

di un robinetto a tre vie, mediante il quale si può stabilire la comunicazione fra una delle branche, o fra tutte due, e la diramazione mediana, la quale conduce all'esterno e serve per fare il raccordo col refrigerante, al quale si unisce per mezzo di un tappo forato che si adatta al refrigerante ed alla branca stessa, che si allarga per questo fine, verso l'estremità.

I tappi si possono adattare perfettamente ad una serie di palloni, della capacità variabile da 100 a 1000 cmc. Anzi, i tappi sono inclinati verso l'esterno allo scopo di permettere l'uso di palloni di capacità notevole.

I due rami liberi della traversa mediana e della diramazione che si inserisce alla vertice dell'U, (A-N) B-L) comunicano con due valvole a mercurio, di quelle solite, ma immerse entrambe in una sola bevuta a tubatura laterale.

Le valvole stesse sono costituite da tubi ad U, con una branca lunga 50 cm. comunicante coll'apparecchio e l'altra lunga cm. 90, avente l'estremità immersa per qualche centimetro nel mercurio che si trova nel fondo della bevuta. La tubulatura laterale di questa, mette all'aspiratore.

Si possono invece usare due bevute, riunite fra loro da un tubo a T, il cui ramo trasversale mette in comunicazione le due bevute, per mezzo delle tubature laterali, e le pone entrambe in comunicazione coll'aspiratore a mezzo del braccio più corto. In questo modo si evita l'inconveniente che si produce quando si stacca troppo rapidamente un pallone, stabilendo una repentina comunicazione tra la valvola in cui vi è il vuoto e l'aria. Avviene talvolta che l'aria stessa si precipiti attraverso il mercurio nell'altra valvola, in modo che qualche gocciola si introduca nel pallone che sta raccogliendo il il liquido. Questo inconveniente si ovvia però anche aprendo con precauzione la comunicazione coll'esterno a mezzo del robinetto a due vie (B).

Si comincia l'operazione facendo il vuoto in tutto l'apparecchio, ciò che si ottiene mettendo, per mezzo dei robinetti, in comunicazione tra loro tutte le branche dei tubi a T, e facendo funzionare la pompa.

Si può fare contemporaneamente uso del robinetto a due vie, facendolo comunicare con uno qualsivoglia dei palloni, ottenendo

così un'evacuazione dell'apparecchio più rapida, per l'azione sommata delle due valvole, che lavorano oontemporaneamente.

Quando il manometro segna la depressione voluta, o il vuoto ottenibile, e si è certi della tenuta perfetta dell'apparecchio, (verificazione che si fa lasciando a se per un piccolo tempo l'apparecchio, ed osservando che il mercurio del manometro non si innalzi) si fa entrare nel pallone previamente immerso nel bagno-maria e già riscaldato, la quantità di liquido che si desidera frazionare, per mezzo dell'apposito sifone a robinetto.

A questo punto, lasciando fermo il robinetto del tubo a T, che conduce all'aspiratore, si gira quello che comunica col refrigerante coi palloni di raccolta, (1° e 2°) in modo che venga stabilita la comunicazione fra il refrigerante stesso ed uno solo dei palloni di raccolta, per esempio col N. 1. In questo modo il liquido ohe scende dal refrigerante si raccoglie nel pallone che con esso comunica, mentre per mezzo del robinetto a tre vie che conduce all'aspiratore, il vuoto è mantenuto in tutto l'apparecchio.

Quando si ritiene che la porzione condensata sia sufficiente, si raccoglie nell'altro pallone, girando il robinetto (C) verso il pallone N. 2 e poi si isola completamente dall'apparecchio il pallone N. 1 che si è riempito girando anche il robinetto dell'aspiratore (A) in modo analogo. Si chiude poi ogni comunicazione tra la seconda valvola e il robinetto a due vie del tubo mediano (B) e con precauzione si stacca il pallone pieno di liquido.

Questo viene vuotato ed, occorrendo, si può esaminare subito il liquido distillato, indi si rimette a posto il pallone pieno di aria.

Ora, se si lasciasse che l'aria che è contenuta in questo pallone penetrasse nell'apparecchio aprendo senz'altro la comunicazione con esso, la distillazione cesserebbe senz'altro, per riprendere solo quando l'aspiratore non avesse ripristinato il vuoto necessario, interrompendo così in modo dannoso l'operazione. Per evitare questo, con precauzione si gira il robinetto a due vie in modo da stabilire la comunicazione tra il pallone pieno d'aria e l'aspiratore, per mezzo della seconda valvola.

Fatto ciò, si vedrà il mercurio salire immediatamente, per la differenza di pressione che si produce nell'interno della valvola, nel tubo della valvola numero *uno*, mantenendo nell'apparecchio in attività il vuoto, a mezzo di una chiusura elastica.

L'aspiratore ora va contemporaneamente entrando dal pallone l'aria che si trova nel pallone ed abbassando il mercurio nel tubo della valvola N. 1, permettendo così di dedurre la pressione che si va formando nel pallone, calcolando la differenza d'altezza tra la colonna di mercurio barometrica e quella della valvola.

Quando il mercurio si è riabbassato completamente, la pressione è eguale in tutto l'apparecchio, ed allora si può rimettere in comunicazione col resto il pallone vuotato, a mezzo del robinetto che conduce all'aspirazione.

Per isolare l'altro pallone, si opera naturalmente in modo assolutamente analogo, e così fino a che il liquido da distillare non sia passato tutto, ed allora si può ricominciare l'operazione, senza smontare l'apparecchio, facendo rientrare del liquido nel pallone scaldato a mezzo del solito sifone.

Il vantaggio maggiore che attribuiamo al nostro apparecchio, è quello di permettere all'operatore di seguire con altri mezzi che non siano quelli forniti dal termometro, le frazioni raccolte, man mano che esse si separano, e ciò senza ricorrere a numerosi palloni e robinetti, e senza interrompere il vuoto anche per breve tempo.

Nel caso nostro, per esempio, ci era di somma utilità poter determinare il potere rotatorio delle singole frazioni, per poterci regolare per le frazioni successive.

Avendo a disposizione una serie di palloni di varia grandezza e tutti adattabili al medesimo tappo di gomma, si può regolare l'operazione in modo da poter raccogliere moltissime frazioni, di vario volume, senza perdita di tempo e di lavoro dell'aspiratore, regolando il volume dei palloni a seconda del volume presumibile della frazione da raccogliere.

Dall'unito disegno si potrà rilevare facilmente la disposizione dei varii rubinetti nelle diverse fasi dell'operazione, badando che alle ultime tre posizioni corrispondono le immagini speculari, qualora si tratti di usare l'altro pallone.

L'apparecchio viene costruito sul nostro disegno dalla ditta Zambelli di Torino (corso Raffaello).

Cagliari, Istituto di Chimica Generale della R. Università, dicembre 1910.

Sulla luminosità del fosforo — Esperienze da lezione

Nota di L. MARINO e C. PORLEZZA.

(Giunta il 2 aprile 1911).

Occupati nella ricerca di alcuni composti fosforati, abbiamo avuto occasione di fare alcune osservazioni sulla luminosità dei vapori di fosforo, le quali possono assai bene servire per mostrare questo fenomeno ad un numeroso uditorio senza aver bisogno della oscurità completa.

E' noto (1) che le esperienze più comunemente eseguite per far vedere la fosforescenza del fosforo sono, quella coll'apparecchio di Mitscherlich in cui si osserva la luminosità nel punto ove comincia la condensazione dell'acqua nel refrigerante, e quella della fiamma di fosforescenza che si rende evidente nel cono verde di una fiamma di idrogeno anche dopo l'estinzione di questa. Quest'ultima esperienza si presta invero molto meglio della prima, perchè si può eseguire nella semioscurità, ma siccome in tali condizioni si genera idrogeno fosforato, essa non è così convincente come nel caso in cui il gas che trasporta il vapore di fosforo non abbia azione su questo. Benchè Hofmann (2), Retgers (3) e Vandewelde (4) abbiano notato che anche usando altri gas la fosforescenza ha luogo, pur nondimeno si continua ad impiegare l'idrogeno il quale, come si è detto, permette di osservare la fiamma fredda di fosforescenza del vapore di fosforo, qualora sia possibile d'oscurare la stanza.

Eseguendo le esperienze nel modo consigliato da noi si ha i vantaggio di:

1. impiegare fosforo rosso e non bianco;
2. togliere dalla sala solo la luce diretta del sole;
3. osservare anche da lontano con bellissimo effetto la fosforescenza in una grande susperficie senza che i vapori di fosforo molestino gli uditori;

(1) Vedi Heumann Kühling, Anleitung zur Experimentieren, III edizione, pag. 451-52; R. Salvadori, Esperienze per un corso di chimica. Firenze, Le Monnier, 1907, pag. 103, 105.

(2) Heumann-Kühling, loc. cit.

(3) Retgers, Berl. Ber., 27, Ref. 864.

(4) Vandwelde, Bull. Acad. Roy. de Belgique, [3] 29. 400.

4. impiegare un gas che non prende parte alla reazione.

Siccome A. R. Leeds parla (1) di una riduzione dell'anidride carbonica per parte del fosforo, abbiamo cercato di stabilire se essa nelle condizioni delle nostre esperienze poteva realmente aver luogo.

Facendo circolare per sei ore mediante una pompa a mercurio una determinata quantità di anidride carbonica secca su fosforo riscaldato in condizioni identiche a quelle delle nostre esperienze, abbiamo riscontrato, coll'analisi gassometrica, che si formano quantità così piccole di ossido di carbonio, da potere, nel nostro caso speciale, considerare l'anidride carbonica come gas completamente inattivo rispetto al fosforo.

La fig. 1 mostra chiaramente qual'è la disposizione da noi adottata per le nostre esperienze:

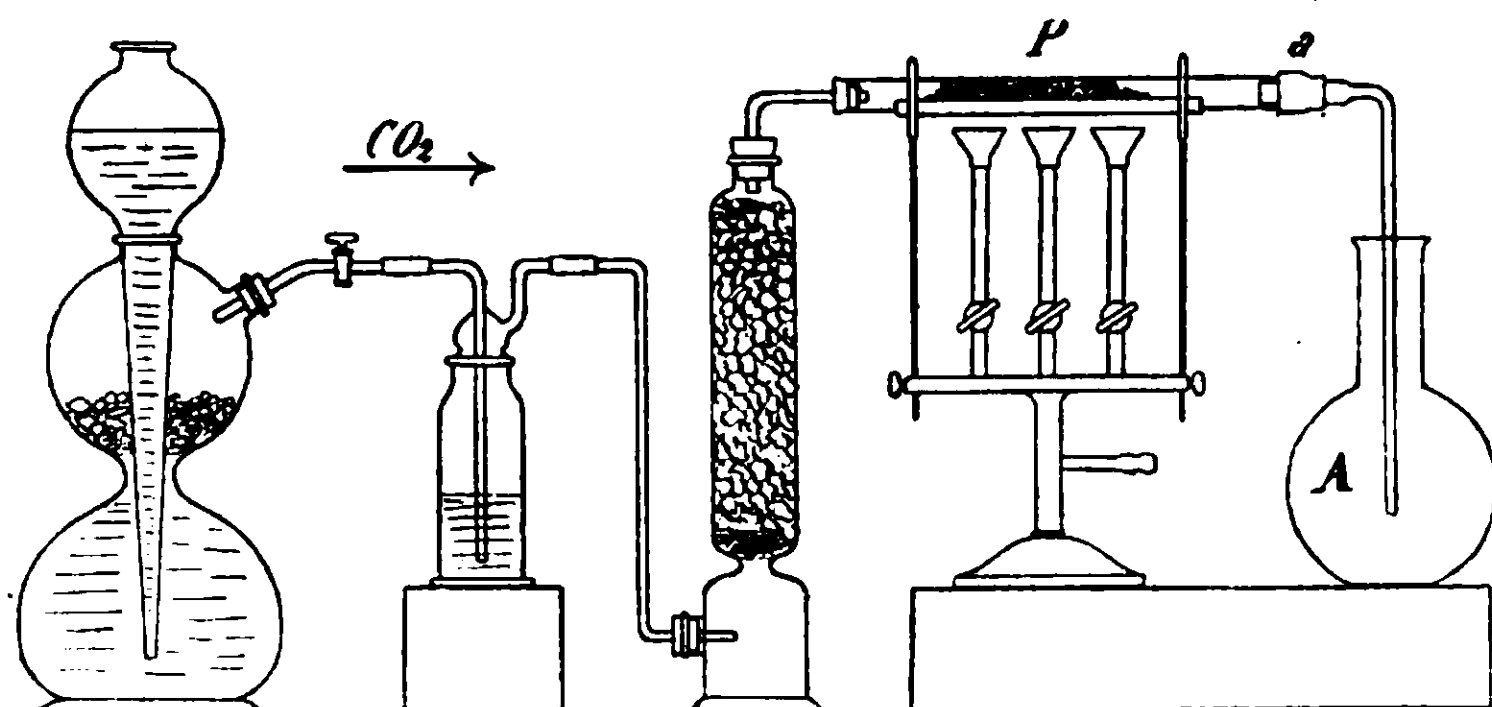



Fig. 1.

Una corrente di anidride carbonica, fatta gorgogliare in una soluzione satura di bicarbonato sodico e seccata in cloruro di calcio, passa su del fosforo rosso, il quale può essere riscaldato entro un tubo *P* di vetro infusibile con un piccolo fornello, e conduce i vapori di fosforo entro un pallone *A* di circa due litri.

Per osservare il fenomeno si comincia a scaldare il tubo da *P* verso *a*, mentre passa una lenta corrente di anidride carbonica, fino ad eliminazione completa di ogni traccia di umidità: in queste condizioni l'operazione non presenta alcun pericolo. Eliminata tutta l'acqua si mette in *a* il tubo a sviluppo e si riduce al minimo la

(1) Berl. Ber., 12 (1879), 1834.

corrente di anidride carbonica. Il fosforo viene al ora riscaldato finchè incomincia la distillazione del fosforo bianco, e allorchè cominciano a deporsi le goccioline di questo nella parte meno calda si pone il pallone *A* sotto il tubo a squadra e si fa passare d'un tratto una forte corrente intermittente di CO_2. I vapori di fosforo giunti in *A* a contatto coil'ossigeno dell'aria contenuta nel pallone, e diluita dall'anidride carbonica sopraggiunta, generano una bellissima fiamma verde, mentre tutto il fondo del pallone appare fosforescente. Perchè il fenomeno sia più appariscente, la lunghezza della squadra dev'essere tale che la fiamma possa lambire l fondo del pallone, quando si inietta la corrente di anidride carbonica.

Siccome i fumi che si originano dopo un certo tempo impediscono la visione netta della luminosità è consigliabile, nel caso che l'esperienza si voglia prolungare. di sostituire un nuovo pallone pieno d'aria.

Con lo stesso dispositivo, qualora sia possibile abbuiare la sala, si può riprodurre molto più in grande il comune fenomeno della fosforescenza quale si osserva nell'apparecchio Mitscherlich. In tal caso in luogo del pallone *A* (vedi fig. 1) si mette un pallone munito di un tappo a due fori nell'uno dei quali passa il tubo di sviluppo *a* e nell'altro un semplice tubo a squadra munito di una pinza di Hoffmann.

S'immerge il pallohe fino a metà nell'acqua fredda, e quando tutto l'apparecchio è completamente pieno di anidride carbonica si scalda il fosforo rosso secco operando come si è detto nella precedente esperienza. Col soffio intermittente di anidride carbonica il vapore di fosforo passa in forma di minutissima nebbia in *A* e si depone quasi subito in sottilissimo strato in tutta quella parte del pallone che si trova sotto l'acqua. Se allora si stacca il pallone *a* e vi si immette una corrente di anidride carbonica secca contonente circa il 10 % di aria, tutto lo strato del fosforo dà luogo ad una bellissima fosforescenza, la quale è tanto più viva quanto più rapida è la corrente gassosa. Lo strato del fosforo dopo qualche tempo diviene giallo citrino; per aggiunta di acqua sviluppa calore e si ottiene una sostanza gialla che resta in sospensione nel liquido, mentre si depongono dei granelli di un

corpo molto più rosso che probabilmente corrisponde al composto ritenuto da Reinitzer [1], come polimero dell'anidride fosforosa.

Siccome la sostanza gialla che resta sospesa in acqua si separa assi difficilmente dal composto più rosso, e siccome la densa nebbia giallognola che si ottiene nell'ossidazione per la prima esperienza presenta caratteri perfettamente identici, così abbiamo cercato di vedere se era possibile preparare per questa via quantità maggiori di detto prodotto.

Il dispositivo della fig. 1 viene perciò modificato nella seguente maniera. L'estremità della canna infusibile *P* si fa arrivare in un pallone a due colli *E* (vedi fig. 2), il quale porta un tubo leggermente inclinato che imbocca nel collo di un pallone codato *B* facendo un angolo di circa 25°. La coda del pallone entra in un imbuto posto su un grosso cilindro.

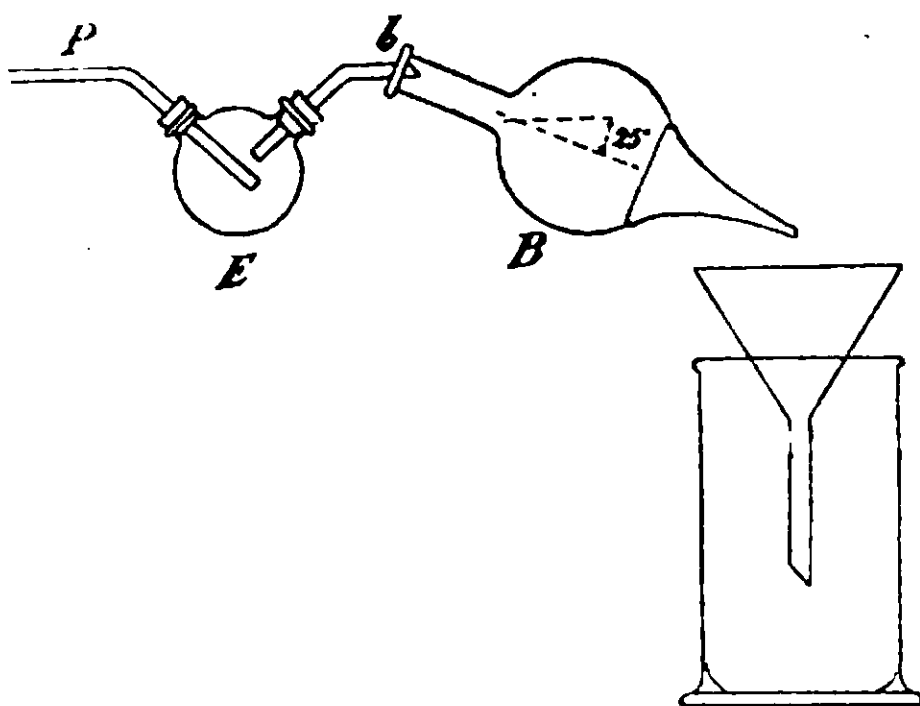



FIG. 2.

Seccato e riscaldato il fosforo, come precedentemente dicemmo, si manda nell'apparecchio una corrente continua di anidride carbonica in modo da mantenere costante la fiamma verde non molto calorifica che si origina in *b*. Ad ovviare ogni possibile inconveniente e per avere un prodotto più puro, il vapore si deve accendere in *b* prima di mettere a posto il pallone *B*.

Si osserva subito la formazione di densi fumi gialli che scorrendo sulla parte inferiore del pallone effluiscono dalla coda per cadere entro l'imbuto e da questo nel cilindro.

La sostanza si depone su tutto il percorso e nel cilindro stesso

[1] Berl. Ber., 14, 1884.

assai lentamente formando una massa gialla non fosforescente che trattata con acqua non dà sviluppo di calore e rimane del tutto inalterata all'aria. La sostanza lavata prima con acqua fu trattata con solfuro di carbonio, raccolta su filtro e seccata nel vuoto fino a costanza di peso. Riduce il nitrato d'argento ammoniacale; con ammoniaca concentrata imbrunisce, ma non sviluppa idrogeno fosforato, e lasciata all'aria riprende il suo primitivo colore. Da 80°-90° si infiamma.

Queste proprietà farebbero ritenere che il composto ottenuto possa essere il sottossido di fosforo P_4O, ammesso da vari autori (1), e ultimamente messe in dubbio da Stock (2).

Infatti il potere riducente corrisponde a questo grado di ossidazione.

I. gr. 0,0760 di sostanza fatti bollire a lungo con un eccesso di soluzione di nitrato d'argento ammoniacale al 10 % han dato di Ag gr. 0,9863.

A cui corrisponde:

Calcolato per P_4O: ossigeno 0,078; trovato: ossigeno 0,073.

II. gr. 0,1072 di sostanza trattati come sopra han dato di Ag gr. 1,4402.

A cui corrisponde:

Calcolato per P_4O: ossigeno 0.110; trovato: ossigeno 0.1066.

Un'analisi di orientamento eseguita su piccole quantità della sostanza dà un contenuto in fosforo di circa 84 %.

I valori ottenuti benchè non decisivi, data la piccola quantità di sostanza impiegata, mostrano nondimeno che si tratta di un ossido inferiore del fosforo. Qualunque sia però la composizione di questo composto, che studieremo meglio una volta superata la difficoltà di far deporre la nebbia ottenuta in modo da raccogliere quantità rilevanti di sostanza, crediamo interessante di far notare che le nostre esperienze realizzano delle condizioni del tutto particolari nella incompleta combustione del fosforo.

Il nostro dispositivo permette infatti di mostrare che quando si fa bruciare all'aria il vapore di fosforo diluito, diremo così, con anidride carbonica, si giunge ad un primo prodotto di ossi-

(1) Michaelis e Pitsch, Berl. Ber., 32, 337, ecc., una estesa bibliografia si trova nel Gmelin Kraut, VII edizione, vol. I, parte III, pag. 77-81.

(2) Chem. Zeitung, 33, 1354.

dazione assai stabile e del tutto differente da quello a cui giungono gli altri autori [3] scaldando il fosforo in corrente di aria.

Per quanto avessimo ripetute le nostre esperienze, pure non abbiamo mai potuto riscontrare in queste condizioni la formazione di qnantità apprezzabili di P_4O_6.

Da questo risultato sperimentale saremmo dunque indotti ad ammettere l'ipotesi che nell'ossidazione del fosforo abbiano luogo tre diversi stadi a seconda delle differenti condizioni in cui si opera.

Il 1° si avrebbe quando il vapore di fosforo brucia completamente in eccesso di ossigeno (formazione di P_2O_5).

Il 2° quando il fosforo si scalda in corrente di aria (formazione di P_2O_3 e di P_4O). [1].

Il 3° quando il fosforo si ossida con ossigeno molto diluito nelle condizioni da noi realizzate coll'apparecchio rappresentato a fig. 2 (formazione di un ossido inferiore del fosforo, probabilmente P_4O).

Pisa, Istituto di Chimica generale della R. Università, febbraio 1911.

Intorno alla pretesa colorazione degli ioni.

Nota di G. MAGNANINI.

(Giunta il 30 giugno 1911)

Ea circa 20 anni il prof. Ostwald introdusse una ipotesi, la ipotessi degli ioni colorati, la quale ebbe molta fortuna, e venne accolta come *dottrina* dalla maggior parte dei chimioi che si sono occupati dell'argomento [3], in modo da costituire il fondamento

[1] Thorpe e Tutton. Chem. News, 61 (1890), 212; C.B., 1890, I, 957; J. Chem. Soc., 57 (1890), 545; C.B., II, 82.

[2] Thorpe e Tutton, loc. oit.

[3] Es. I. H. va't Hoff Acht Yortraege Ueber Phys. Chemie pag. 26 e 27. Vedi più particolamente in proposito: Rudorf. Die Lichtabsorption in Losungeo 1904, per le anteriori notizie: A. Thiel, der Stand der Indikatorenfrage per le notizie più recenti 1911.

della teoria degli indieatori accettata nei testi di tutto il mondo e nell'insegnamento pubblico. Più degli altri il prof. Abegg nel suo trattato fece uso con molta frequenza della ipotesi di Ostwald.

Diciannove anni fa, e successivamente, anche io mi sono occupato di tale argomento, presentando esso particolare interesse per la conoscenza della natura della dissociazione elettrolitica, e con inconfutabili esperienze ([1]) fui condotto alla conclusione che la ipotesi della colorazione degli ioni non era sostenibile e non doveva accogliersi come regola, come pretendevano i suoi numerosi propugnatori. La discussione sopra l'argomento mi portò alla conclusione: che se pure la ipotesi non poteva essere accettata vi erano casi particolari, da me stesso bene constatati: acido violurico, acido dimetilviolurico, isonitrosodichetohidrindene ed etere dell'acido diclorochinondimalonico; ed altri casi ancora di sostanze aventi funzione da indicatore, per i quali la ipotesi di Ostwald si prestava veramente bene a spiegare i fatti osservati; ma tali casi particolari si presentavano in modo da dovere *piuttosto considerarsi come una eccezione che come conferma della regola riguardante la colorazione degli elettroliti.* Perciò, differentemente dalla maggior parte degli altri chimici, io non ho mancato nell'insegnamento durante questi anni di fare presente agli studenti il poco fondamento di verità della ipotesi degli ioni colorati, non senza richiamare l'attenzione di essi sul caso particolare degli indicatori, i quali formano apparentemente una importante eccezinne alla regola da me stabilita che cioè: la parte dissociata negli elettroliti ha la medesima colorazione della parte non dissociata.

Da quel tempo essendomi proposto per molteplici ragioni di non compiere o quasi ricerche scientifiche in questa sede di Modena, non mi sono quasi più occupato dell'argomento; non potendosi chiamare col nome di propria ricerca la breve nota da me presentata alla R. Accademia ([2]) dopochè erano comparsi i primi studi del prof. Hantzsch ([3]) sulla tautomerie e sulle desmotropie, nella quale memoria io chiaramente da allora esprimevo l'opinione che, dalle ricerche di questo illustre chimico, sarebbe scaturita probabilmente la spiegazione delle eccezioni presentate da una intera classe di corpi alla regola da me stabilita.

([1]) Gazzetta chimica 1893, Esperienze con Bentivoglio e seguenti.
([2]) Vedi memorie della R. Accademia di Scienze ed Arti di Modena, Serie III vol. III.
([3]) Berliner Berichte 1896, pag. 535.

I successivi lavori del prof. Hantzsch e di altri, anche in Italia ([1]). hanno portato oggi tale contributo di conoscenze, da potersi ritenere dimostrata la verità delle affermazioni da me sostenute, e mi esimono dal compiere ulteriori ricerche sopra l'argomento; se si vuole eccettuare lo studio delle condizioni precise di esistenza dell'acido violurico, per il quale i nuovi studi permettono di ritenere possibile l'esistenza di due forme differenti, quella comune che è colorata, e quella incolora da me intravveduta nel 1893.

Ma poichè qualcuno ha erroneamente affermato che io stesso nei successivi lavori accettai l'ipotesi degli ioni colorati, mi piace di riportare integralmente alcuni periodi delle passate ricerche, quali dimostrano invece la costanza delle mie opinioni:

Nel 1892 ([2]) io scrivevo: « la colorazione in soluzione acquosa è indipendente dalla dissociazione elettrolitica ».

Nel 1893 ([3]) io scrivevo:

« I cromossalati alcalini anche in soluzione concentratissima presentano l'identico spettro: l'assorbimento luminoso di questi sali è assolutamente indipendente dal grado della dissociazione elettrolitica ».

Nel 1894 ([4]) io scrivevo:

« L'ipotesi che il colore delle soluzioni saline sia essenzialmente determinato da quello degli ioni che vi sono contenuti è in contraddizione coi fatti » e più oltre a pag. 56:

« Se i permanganati presentano lo stesso spettro; se i sali di rame, di cobalto, di ferro e di altri metalli; se i cromati presentano il medesimo colore, ciò non dipende dal fatto che queste sostanze contengono lo stesso ione, quanto dal fatto più generale che i sali di un medesimo metallo, aventi il medesimo grado di ossidazione si assomigliano. Se i sali ferrosi e i sali ferrici hanno colorazione differente. ciò non dipende dal diverso colore degli ioni $Fe^{''}$ $Fe^{'''}$. ma invece da un'influenza più complessa, per la quale il passaggio da un grado di ossidazione ad un altro induce sempre un cambiamento nella colorazione.

(1) Vedi Poma: Gazzetta Chimica 1909.
(2) Gazzetta Chimica, XXII, I, pag. 139.
(3) Gazzetta Chimica, XXIII, II, pag. 451.
(4) Gazzetta Chimica. XIV. I, pag. 55.

« Questa indipendenza del potere assorbente non è però argomento contrario alla ipotesi della dissociazione elettrolitica. Solamente, come avviene anche per altre proprietà, la colorazione non risente l'influenza di questa forma speciale di dissociazione, la quale è tanto differente dalla disocciazione ordinaria, e la cui vera essenza è per ora sconosciuta completamente ».

Nel 1895 ([1]) in uno studio fatto sopra i cromosolfocianati:

« Nei sali colorati la colorazione... si può spiegare colla ipotesi del colore degli ioni, ma per i casi da me osservati essa si mantiene ancora proprietà addittiva dove a spiegare tale comportamento tale ipotesi non può più essere invocata ». E più oltre:

« Questi risultati sono una conferma della legge di Gladstone e Ostwald che la colorazione negli elettroliti è una proprietà additiva. Però essi non si possono spiegare unicamente colla ipotesi della colorazione degli ioni. Le differenze di indole costituiva che dovrebbero verificarsi non si verificano, o per lo meno, non sono tali che si possa concludere che la parte non dissociata la colorazione sia una proprietà costitutiva ».

Nel 1896 ([2]) mi sono occupato di quei casi particolari sopra ricordati nei quali i cambiamenti di colore non si sapevano allora altrimenti spiegare chè ricorrendo alla ipotesi della colorazione degli ioni, ed io scrivevo:

« Per questi casi che sono *per ora assai pochi* l'ipotesi di Ostwald si presta veramente bene; si può dire che è per questi casi che essa acquista un forte grado di probabilità, sembra invece *che in generale il colore degli ioni non sia sensibilmente differente dal colore della parte non dissociata* ».

Ed oggi che nella scienza si è pervenuti finalmente ad una idea chiara intorno all'argomento, devo ripetere un'osservazione già fatta sul principiare della controversia, osservazione riguardante la profonta differenza che dal punto di vista della colorazione presenta la dissociazione elettrolitica in confronto all'ordinaria dissociazione. Se la parte non dissociata ha la medesima colora-

([1]) Gazzetta Chimica, XXV, II, pag. 374.
([2]) Gazzetta Chimica, XXVI, II, pag. 92 e seguenti.

zione della parte disocciata viene fatto di chiedere, in che risiede nella natura sua intima e sconosciuta il fenomeno della dissociazione elettrolitica; e grave sorge il dubbio se si debba ritenere, come io ritengo, nei riguardi di tale dissociazione come vera: piuttosto l'utilità dello schema di essa che la sua realtà.

E riferendomi a quanto io ho osservato poco fa ([1]) intorno al problema della reale esistenza degli atomi e delle molecole, e ricordando in quale forte misura l'assorbimento luminoso si risente di regola dei fatti e di disgregamento molecolare, come si osserva per esempio nella dissociazione ordinaria dei gas, e quali differenze si producano in tali casi nello spettro delle sostanze; facilmente nasce la convinzione: che se poco probabile esistenza reale hanno gli atomi e le molecole, *assai minore è di grado di probabilità della reale esistenza degli ioni.*

Per conseguenza mi è nata curiosità di esaminare quale infuenza abbia la dissociazione elettrolitica sopra altre propietà fisiche in modo particolare sopra il rotere potatorio, per il quale le ricerche non sono abbastanza estese e le opinioni non bene dimostrate; ed ho incaricato il dott. Bongiovanni di compiere ricerche in proposito, con procedimento logicamente consimile a quello che a me servì per dimostrare la mancata influenza della disocciazione elettrolitica sulla colorazione. Il dott. Bongiovanni comunicherà personalmente i risultati delle sue ricerche quando saranno compiute; appare però fino da ora il fatto importante che per casi considerati. *il potere rotatoio dei sali attivi non è influenzato dal grado della loro dissociazione elettrolitica.*

Modena, Laboratorio di Chimica Generale, giugno 1911.

([1]) Vedi Gazzetta Chimica, anno corrente.

Azione dell'acido azotidrico sul cianogeno. Formazione del ciano-tetrazolo.

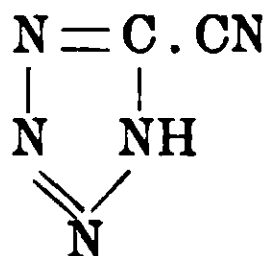
Nota di E. OLIVERI-MANDALA' e T. PASSALACQUA.

(*Giunta il 26 Giugno 1911*).

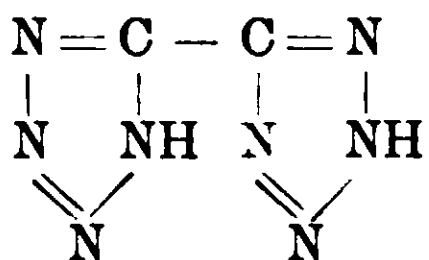
Dopo avere sperimentato l'azione dell'acido azotidrico sui nitrili, sulle carbilammine ed alcuni derivati (carboacidi ed eteri) della serie acetilenica, ottenendo i corrispondenti derivati del tetrazolo e dell'osotriazolo ([1]), ci proponevamo di estendere tali ricerche su i primi termini della serie in esame; cioè sul cianogeno, sull'acido cianidrico e sull'acetilene.

In queste ultime ricerche però siamo stati prevenuti da una memoria di Dimroth e Fester ([2]). I quali hanno condensato con l'acetilene e con l'acido cianidrico l'azoimide, condividendo pienamente le idee di Palazzo e di Oliveri intorno al meccanismo delle condensazioni eseguite precedentemente da questi con l'acido fulminico e con la metil-carbilamina. E pertanto ci limitiamo a descrivere i risultati da noi ottenuti col cianogeno.

Il cianogeno gassoso fatto passare in una soluzione acquosa concentrata di acido azotidrico si condensa con facilità nel cianotetrazolo, ancora non conosciuto:

```
N = C . CN
|   |
N   NH
 \ /
  N
```

L'analogia di comportamento che uno di noi ha fatto rilevare tempo addietro fra l'acido azotidrico e i diazoidrocarburi grassi, specialmente il diazometano, trova anche qui una bella conferma.

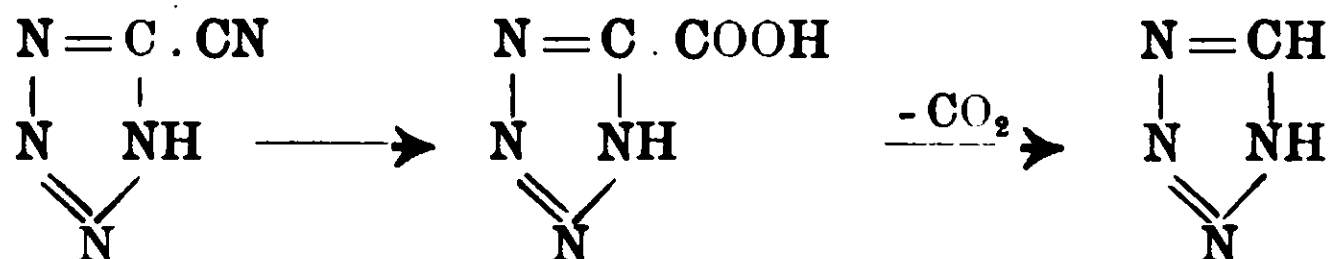
Data, infatti, la formula, generalmente ammessa, per il cianogeno $N \equiv C - C \equiv N$ era da prevedersi la formazione di un bistetrazolo:

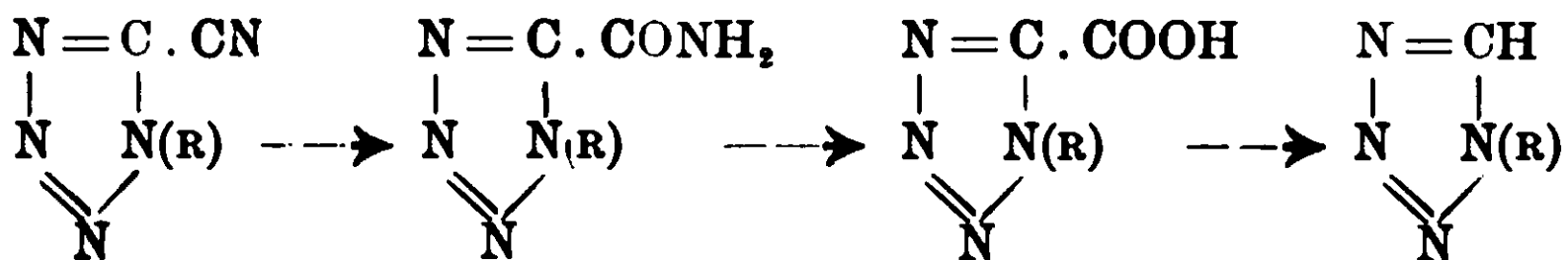
```
N = C  —  C = N
|   |     |   |
N   NH    N   NH
 \ /       \ /
  N         N
```

([1]) R. A. L. XIX, I sem., serie V, fasc. 4, pag. 228; Gazzetta XLI, I, 59 Gazzetta XLI, II, 435 e seg.

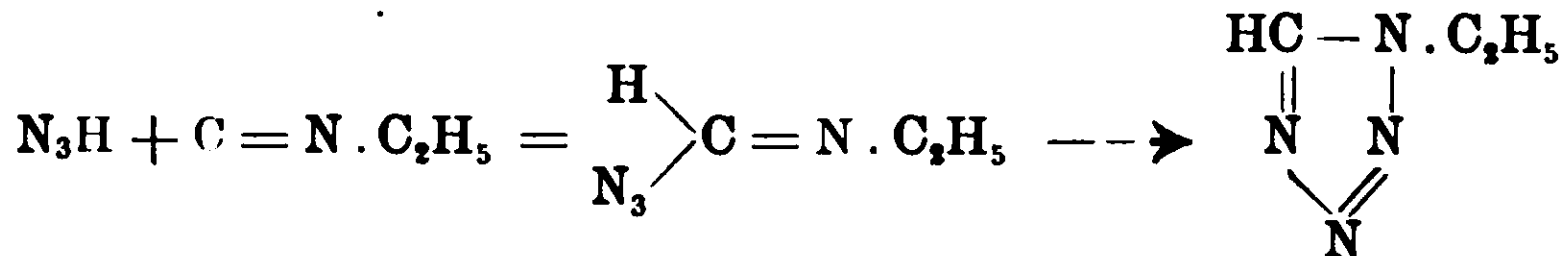
([2]) Berichte, 43, 2219.

Invece, analogamente a ciò che hanno osservato Peratoner e Azzarello per il diazometano, il quale col cianogeno ha fornito solamente un ciano-osotriazolo, soltanto uno dei due gruppi cianici si è condensato con l'azoimide.

La formula del cianotetrazolo oltre che dall'analisi risulta dalla saponificazione con gli alcali. La presenza del gruppo — CN si è dimostrata con l'eliminazione quantitativa di ammoniaca. Non si potè ottenere il corrispondente acido tetrazol-carbonico, si ottenne invece il tetrazolo. È da ricordare che uno di noi [1] per saponificazione dell'etere tetrazol-carbonico (dall'etere cianoformico ed acido azotidrico) pervenne solamente al tetrazolo. Anche in questo caso senza dubbio si è passato attraverso il carboacido corrispondente, il quale, essendo instabile, elimina subito anidride carbonica.

$$\begin{array}{c} N=C.CN \\ |\quad\;| \\ N\quad NH \\ \diagdown\diagup \\ N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} N=C.COOH \\ |\quad\;| \\ N\quad NH \\ \diagdown\diagup \\ N \end{array} \xrightarrow{-CO_2} \begin{array}{c} N=CH \\ |\quad| \\ N\quad NH \\ \diagdown\diagup \\ N \end{array}$$

Se l'idrogeno immidico del cianotetrazolo si sostituisce con un alchile, si possono eseguire le seguenti trasformazioni, isolando i prodotti intermedi.

$$\begin{array}{c} N=C.CN \\ |\quad\;| \\ N\quad N(R) \\ \diagdown\diagup \\ N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} N=C.CONH_2 \\ |\quad\;| \\ N\quad N(R) \\ \diagdown\diagup \\ N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} N=C.COOH \\ |\quad\;| \\ N\quad N(R) \\ \diagdown\diagup \\ N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} N=CH \\ |\quad| \\ N\quad N(R) \\ \diagdown\diagup \\ N \end{array}$$

Così dall'N-etil-cianotetrazolo noi siamo arrivati ad un N-etil-tetrazolo, identico a quello che uno di noi ebbe a preparare condensando con l'etil-carbilammina l'acido azotidrico:

$$N_3H + C=N.C_2H_5 = \begin{array}{l} H \diagdown \\ \quad\;\; >C=N.C_2H_5 \\ N_3 \diagup \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HC-N.C_2H_5 \\ \|\quad\;| \\ N\quad N \\ \diagdown\!\!\diagup\!\!\diagup \\ N \end{array}$$

PARTE SPERIMENTALE.

Il cianogeno svolto da un miscuglio ben secco di quantità equimolecolari di cianuro di mercurio e cloruro mercurico si fa passare attraverso una serie di piccole bocce di Drechsel, raffreddate esternamente con acqua e ghiaccio, contenenti ciascuna 20 cc. di

[1] Gazzetta XLI, I, 61.

una soluzione acquosa di acido azotidrico al 40 % circa. S'interrompe la corrente gassosa quando il cianogeno non viene più assorbito, si lascia in riposo per una notte, quindi si evapora dolcemente a b m il prodotto della reazione fino a consistenza sciropposa. Le ultime tracce di acqua si eliminano in essiccatore nel vuoto su acido solforico, altrimenti l'ulteriore concentrazione a b. m. farebbe imbrunire fortemente il liquido, decomponendo parte del prodotto. Si ottiene in questo modo una sostanza, un po' igroscopica, la quale, fatta cristallizzare dal ben olo, si presenta in aghi che verso 70° assumono una lieve tinta rosea per poi fondere a 99° in un liquido rosso bruno.

La sostanza ha proprietà fortemente acide. E' solubilissima in acqua e nella maggior parte dei solventi organici: alcool, etere, acetone, ecc. E' insolubile nel benzolo, toluolo e nei solfuro di carbonio. Coi metalli pesanti forma sali insolubili in acqua; con nitrato di argento un sale solubile in ammoniaca, che allo stato secco esplode violentemente per riscaldamento. Con nitrato mercuroso e con solfato di rame forma rispettivamente un sale bianco ed uno azzurro chiaro.

All'analisi:

Calcolato per C_2HN_5		Trovato	
C	25,26	25,00	—
H	1,05	1,31	—
N	73,66	—	73.76

Gr. 0,2336 di sostanza bollita con una soluzione acquosa concentrata di idrato potassico in apparecchio Kjeldahl sviluppò gr. 0,0408 di ammoniaca.

H_2SO_4 $^1/_{100}$ impiegato cc. 24.

Calcolato: NH_3 % 17,89; trovato: NH_3 % 17.46.

Il *sale di argento* è stato ottenuto sotto forma caseosa precipitando la soluzione acquosa del cianotetrazolo con nitrato di argento. Esso annerisce alla luce. Per l'anal si fu decomposto con un miscuglio di acido nitrico e di acido cloridrico.

Calcolato per C_2H_5Ag: Ag % 53.46; trovato: Ag % 53,51.

Sale di bario. — Si ottiene in polvere amorfa neutralizzando esattamente con acqua di barite la soluzione acquosa del cianotetrazolo ed evaporando a b. m. Il sale è solubilissimo in acqua e cristallizza con 3 $^1/_2$ mol. di acqua.

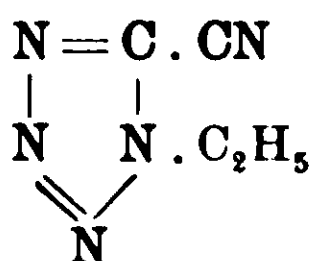
Gr. 0,2486 perdettero a 110° gr. 0,0392.

Gr. 0,2451 diedero gr. 0,1470 di $BaSO_4$ corrisp. a gr. 0,0864 di Ba.

Calcolato per $(C_2N_5)_2Ba \cdot 3\,^1/_2\,H_2O$: H_2O % 16,23; Ba % 35,51.

Trovato: H_2O % 15,76; Ba % 35,21.

N-etil-cianotetrazolo

```
N = C . CN
|   |
N   N . C2H5
 \\ /
  N
```

Il sale di argento del cianotetrazolo ben secco (1 mol.) sospeso in poco etere o benzolo, si fa reazione a b m con un eccesso (2 mol.) di ioduro di etile La reazione comincia quasi subito e dopo circa un'ora di riscaldamento è completa. Indi si distilla l'etere e l'eccesso di ioduro di etile. L'olio rimasto assieme all'ioduro di argento formatosi, si estrae con etere e le soluzioni eteree si lavano con una soluzione diluita di iposolfito. Per evaporazione dell'etere rimane un olio il quale si secca con cloruro di calcio ed indi si sottopone alla distillazione a pressione ridotta, usando un bagno di paraffina [1]. In questo modo passa un liquido incolore, un poco rifrangente, alla temperatura di 127° ed alla pressione di 46 mm.

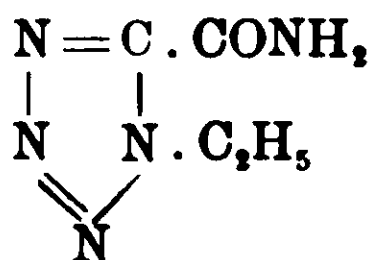
Esso è insolubile in acqua solubile in quasi tutti i solventi organici.

All'analisi ha dato:

Calcolato per $C_4H_5N_5$: C 39,02; H 4,06; N 56,91.

Trovato: C 38,81; H 4,50; N 57,10.

Ammide dell'acido N-etil-tetrazol-carbonico

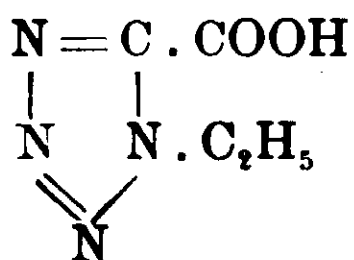
```
N = C . CONH2
|   |
N   N . C2H5
 \\ /
  N
```

Quest'ammide si ottiene facilmente saponificando con acqua ossigenata il nitrile corrispondente. La soluzione alcoolica di gr. 2

[1] Una prima distillazione si fece alla pressione ordinaria ed a fuoco diretto; ma verso i 200° il liquido esplose con la massima violenza, mandando in frantumi tutto l'apparecchio.

di N-etil-cianotetrazolo, resa leggermente alcalina con idrato sodico fu aggiunta ad una soluzione al 3 °/₀ di acqua ossigenata e riscaldata a b. m. a circa 50-60°. Cessato lo sviluppo gassoso, si evaporò a secco a b. m. ed il residuo si estrasse ripetutamente con alcool ed etere, che esposta le sole amide. La reazione non è quantitativa. perchè una parte dell'amide viene ulteriormente saponificata talchè dopo l'estrazione rimane circa il 30 °/₀ del sale potassico del carboacido corrispondente. L'amide in parola è un poco solubile in acqua, alcool. etere solforico, etere acetico ed acetone; insolubile nel benzolo e nel toluolo: cristallizza in minute scaglie splendenti. Fonde a 125-126°.

Calcolato per $C_4H_7ON_5$: C 34,33; H 5.23; N 49,64.
Trovato: C 34,04; H 5,27; N 49,59.

Acido N-etil-tetrazolcarbonico

```
N = C . COOH
|   |
N   N . C2H5
 \\ /
  N
```

Si ottiene saponificando a b. m. l'etilcianotetrazolo con potassa metilica al 25 °/₀ fino a che non si sviluppa più ammoniaca. Si raccoglie il sale potassico formatosi, si scioglie in acqua, si neutralizza esattamente con acido solforico e si evapora tutto a secco a b. m. Il residuo si estrae a caldo con alcool. Evaporata la soluzione alcoolica e le ultime tracce di acqua in essicratore su acido solforico, rimane un liquido denso che si trasforma tosto in una massa cristallina.

L'acido cristallizza dal benzolo in prismi aghiformi che fondono a 124-125°, sviluppando anidride carbonica. E' solubilissimo in acqua, discretamente solubile in etere, alcool. acetone, acido acetico; insolubile in benzolo, toluolo e nel solfuro di carbonio.

Una determinazione di azoto ha dato:

Calcolato per $C_4H_6O_2N_4$: N °/₀ 39,43; trovato: N °/₀ 39,35.

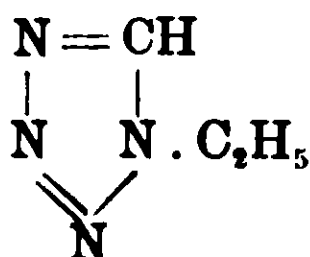
Il *sale potassico* $C_4H_5O_2N_4K$ fu ottenuto dalla saponificazione dell'etil-cianotetrazolo.

Calcolato: K °/₀ 21 66; trovato: K °/₀ 21,60.

Il *sale di argento* $C_4H_5O_2N_4Ag$ si ottiene per doppia decomposizione del sale potassico. Dalla soluzione si deposita dopo molti giorni in prismi duri.

Calcolato: Ag °/₀ 43,37; trovato: Ag °/₀ 43,49.

N-etil-tetrazolo

$$\begin{array}{l} N = CH \\ | \quad\;\; | \\ N \quad N . C_2H_5 \\ \;\; \backslash\backslash \; / \\ \quad N \end{array}$$

L'acido N-etil-tetrazolcarbonico posto in un tubo d'assaggio e riscaldato in bagno di paraffina alla temperatura di 130-140° perde gradatamente anid ide carbonica dando N-etil-tetrazolo, che è liquido a temperatura ordinaria. Data la piccola quantità esso fu trasformato nel cloroplatinato il quale, diede all'analisi i seguenti risultati:

Calcolato per $(C_3H_6N_4)_2PtCl_4$: N °/₀ 21,00; Pt °/₀ 36,58.
Trovato: N °/₀ 20,89; Pt °/₀ 36,02.

Palermo, R. Istituto chimico dell'Università.

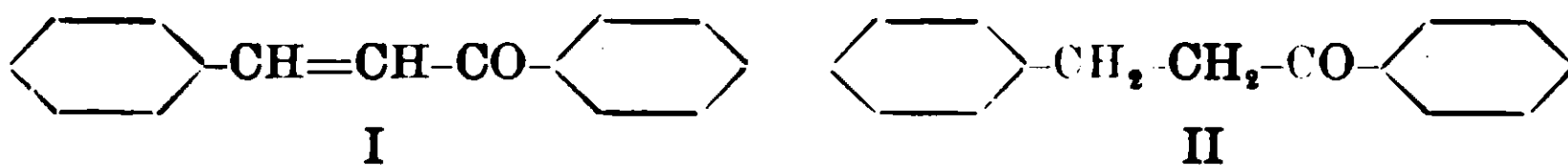
Calconi e Idrocalconi.

Nota di G. BARGELLINI e LEDA BINI.

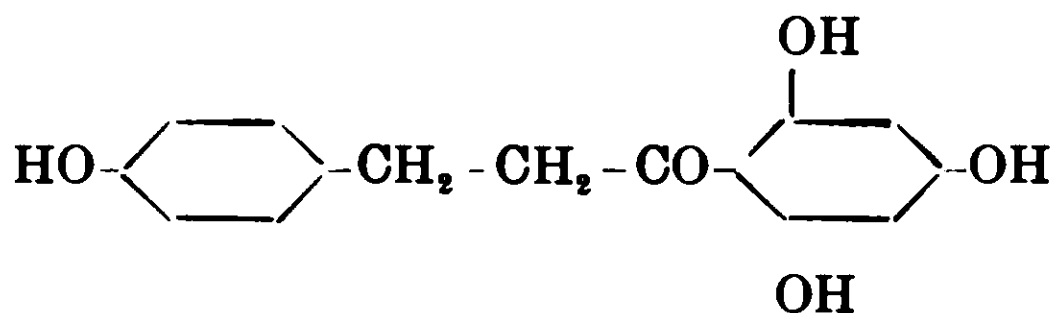
(Giunta il 15 aprile 1911).

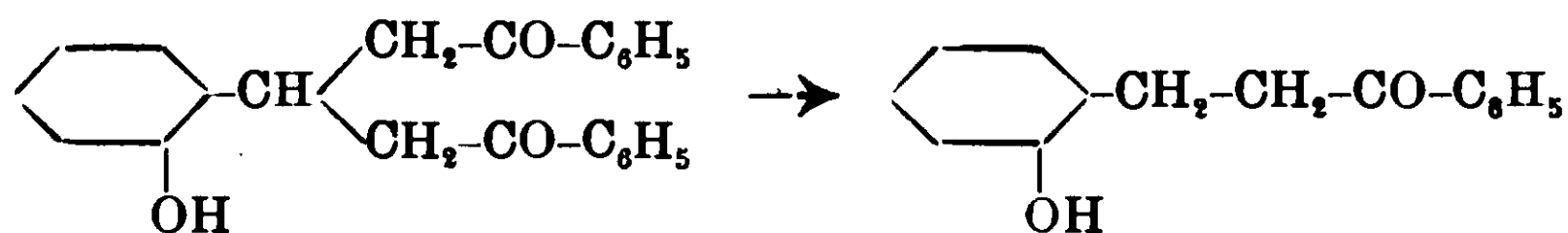
Col nome di *calcone* v. Kostanecki e Tambor [1] designarono il benzal-acetofenone (formula I) per avere una nomenclatura comoda dei suoi derivati ossidrilici e metossilici che sono interessanti non solo perchè alcuni di essi si ritrovano nel regno vegetale (buteina [2], eriodictiolo e omoeriodictiolo [3], esperitina [3] e molto probabilmente la naringenina [3] ancora) ma anche perchè sono preziosi prodotti intermedi per la preparazione sintetica delle sostanze coloranti gialle del gruppo del flavone.

Col nome di *idrocalconi* sono quindi da designarsi i derivati del benzil-acetofenone (formula II).

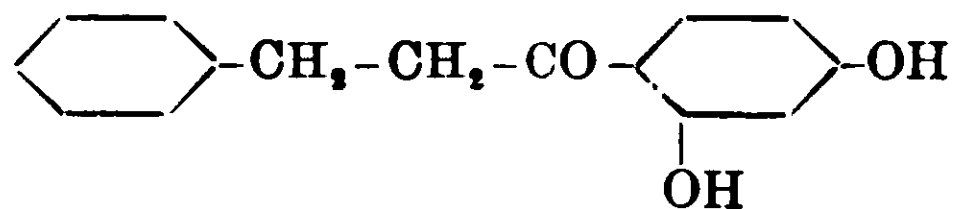
C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5 (I) $\qquad$ C_6H_5-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5 (II)

[1] v. Konstanecki e Tambor, B., 32, 1923.
[2] Perkin e Hummel, Soc., 85, 1459.
[3] Tutin, Soc., 97, 2054, 2062.

A questo tipo di composti è da riferirsi la floretina (assai diffusa nel regno vegetale come glucoside: florizina) la quale, com'è noto, non è altro che 4-2'-4'-6' tetraossi-idrocalcone.

$$
\begin{array}{c}
\qquad\qquad\qquad\qquad OH \\
HO-\langle\quad\rangle-CH_2-CH_2-CO-\langle\quad\rangle-OH \\
\qquad\qquad\qquad\qquad OH
\end{array}
$$

Il problema della preparazione sintetica della floretina e in generale dei derivati ossidriiici dell'idrocalcone è stato finora oggetto di poche ricerche speciali. Degli ossi-idrocalconi, oltre alla floretina, era noto fino a poco tempo fa, soltanto il 2-ossi-idrocalcone che Feuerstein e v. Kostanecki (1) e Musculus (2) avevano ottenuto, insieme al fenaciliden-flavene e all'acetofenone, per decomposizione del 2-ossi-benziliden-diacetofenone con acido cloridrico diluito:

$$
\begin{array}{c}
\langle\quad\rangle-CH\begin{array}{l} CH_2-CO-C_6H_5 \\ CH_2-CO-C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \langle\quad\rangle-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5 \\
OH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OH
\end{array}
$$

Questa maniera di preparazione però non è stata ulteriormente studiata ed è da dubitarsi se potrà essere applicata con vantaggio come metodo generale di preparazione degli idrocalconi.

Una nuova via per giungere agli idrocalconi fu indicata poco tempo fa da Bargellini e Marantonio (3) i quali poterono ottenere il 2'-4'-diossi-idrocalcone per condensazione dell'acido idrocinnamico colla resorcina in presenza di $ZnCl_2$:

$$
\begin{array}{c}
\langle\quad\rangle-CH_2-CH_2-CO-\langle\quad\rangle-OH \\
\qquad\qquad\qquad\qquad OH
\end{array}
$$

Questa maniera di preparazione però, se va bene quando si tratta di condensazioni con la resorcina, non da buoni risultati con la floroglucina. Restava perciò chiusa questa via per la quale si poteva sperare di giungere alla preparazione sintetica della floretina.

(1) Feuerstein e v. Kostanecki, B., 31, 718.
(2) Feuerstein e Musculus, B., 34, 411.
(3) Bargellini e Marantonio, Gazz. chim. ital., 38 (2), 514.

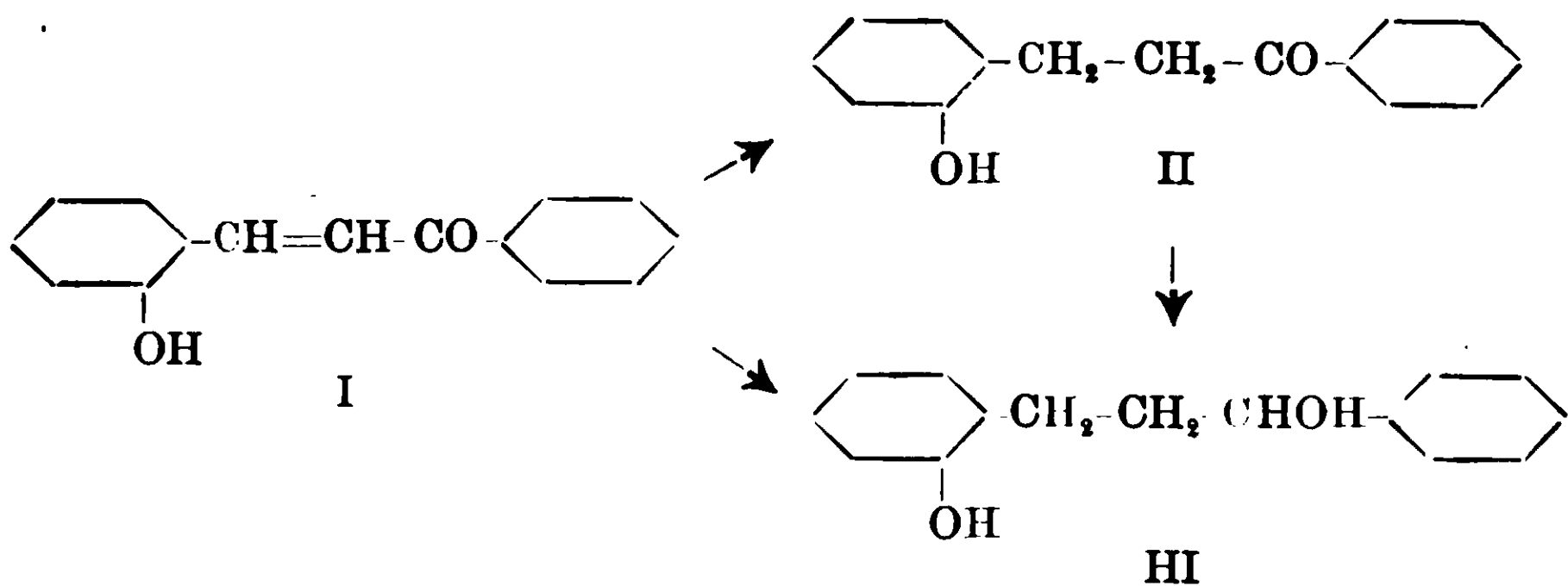
Per la preparazione dei derivati metossilici degli idrocaleoni potrebbe anche essere estesa la sintesi che Perkin e Stenhouse ([1]) misero in opera per ottenere il benzil-acetofenone o idrocalcone, cioè la scissione dell'etere benzil-benzoil-acetico con potassa alcoolica. Ma ricerche per generalizzare questa maniera di preparazione non sono state ancora eseguite.

Chi si mettesse a studiare questo argomento, penserebbe certamente prima di tutto che la maniera più semplice e più comoda per preparare gli idrocalconi fosse la idrogenazione dei calconi. Questi composti infatti si ottengono molto facilmente per condensazione delle aldeidi aromatiche coll'acetofenone e suoi derivati e possono aversi puri con facilità.

Ma il problema della loro idrogenazione presenta maggiori difficoltà di quello che sembri a prima vista.

Quando infatti si sottopongono i calconi all'azione di certi riducenti, p. es. amalgama di sodio, non solo viene idrogenato il doppio legame, ma viene anche ridotto il gruppo CO a CHOH e si ottengono derivati dell'alcool difenil propilico: p. es. il 2-ossicalcone (I) in tali condizioni non dà ([2]) il 2-ossi-idrocalcone (II) ma l'alcool secondario corrispondente (III):

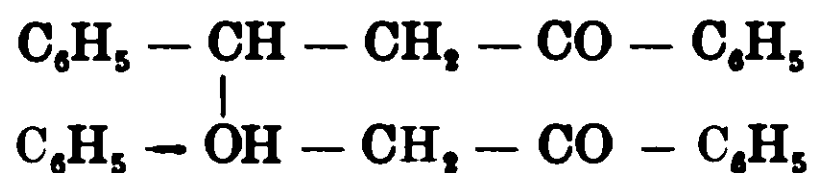
$$\underset{\text{I}}{C_6H_4(OH)-CH=CH-CO-C_6H_5} \nearrow \underset{\text{II}}{C_6H_4(OH)-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5}$$

$$\searrow \underset{\text{III}}{C_6H_4(OH)-CH_2-CH_2-CHOH-C_6H_5}$$

Da tali alcoli secondari si potranno forse ottenere i relativi idrocalconi per ossidazione con acido cromico, ma ci sembra che questo metodo, anche se verrà messo in pratica, sarà troppo lungo per essere vantaggioso.

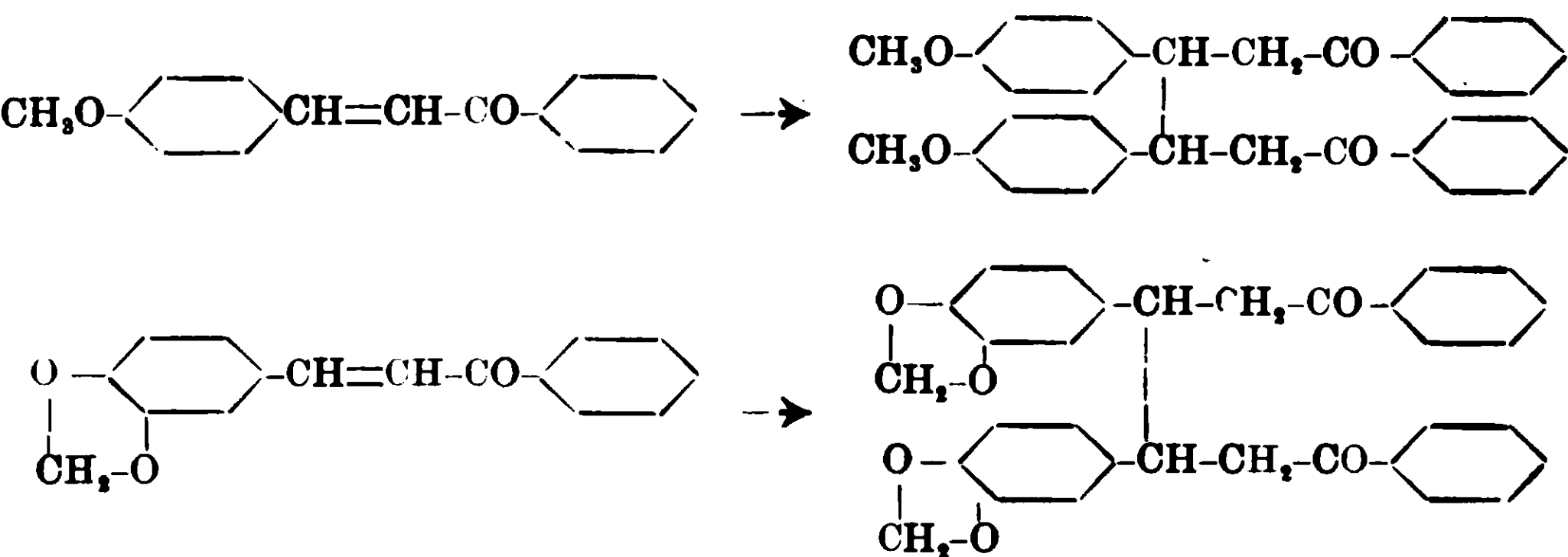
Sottoponendo invece i calconi all'azione di certi altri riducenti

([1]) Perkin e Stenhouse. Soc., 59, 1007.
([2]) Harries e Busse, B., 29, 378.

p. es. la polvere di zineo e acido acetico, si formano prodotti di condensazione fusibili ad alta temperatura e poco solubili nei comuni solventi organici. La formazione di tali prodotti di condensazione è stata più volte osservata nella riduzione dei chetoni aromatici α-β non saturi [1]. Il benzal-acetofenone stesso, come provarono Harries e Hübner [2] in queste condizioni dà, insieme al benzil-acetofenone, un composto fusibile a 270° della formula

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CH_2 - CO - C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\ \ | \\ C_6H_5 - CH - CH_2 - CO - C_6H_5 \end{array}$$

Anche noi, per riduzione del 4-metossi-calcone e del 3-4-metilen-diossi-calcone con polvere di zinco ed acido acetico abbiamo ottenuto come prodotti principali della reazione, composti difficilmente solubili nei solventi organici e fusibili ad alta temperatura, i quali sono molto probabilmente prodotti di condensazione dichetonici di questo tipo:

$$CH_3O-C_6H_4-CH{=}CH-CO-C_6H_5 \rightarrow \begin{array}{l} CH_3O-C_6H_4-CH-CH_2-CO-C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\ \ | \\ CH_3O-C_6H_4-CH-CH_2-CO-C_6H_5 \end{array}$$

$$(CH_2O_2)C_6H_3-CH{=}CH-CO-C_6H_5 \rightarrow \begin{array}{l} (CH_2O_2)C_6H_3-CH-CH_2-CO-C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ \ | \\ (CH_2O_2)C_6H_3-CH-CH_2-CO-C_6H_5 \end{array}$$

Tali composti non possono essere scissi per ulteriore riduzione: perciò neppure per questa via si può sperare di giungere alla preparazione degli idrocalconi.

Si trattava dunque di trovare un mezzo riducente adatto che fosse capace di idrogenare il doppio legame dei calconi lasciando inalterato il gruppo CO: questo mezzo noi l'abbiamo trovato nell'azione dell'idrogeno in presenza di nero di platino.

Da lungo tempo è nota l'azione catalitica del platino nelle ossidazioni, ma soltanto da poco tempo si è cominciato a studiare

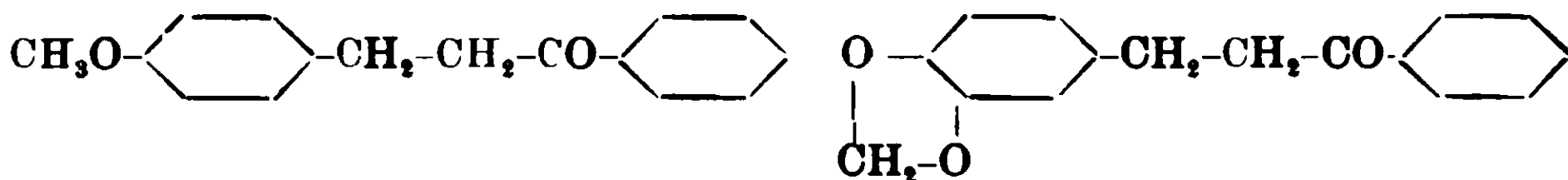
[1] Harries e Eschenbach, B., 29, 380.
[2] Harries e Hübner, A., 296. 327.

l'azione catalitica che il nero di platino e i metalli colloidali del gruppo del platino esercitano nelle idrogenazioni. Le ricerche di Paal, Willstätter, Fournier, Schmidt, Skita ed altri ancora, hanno in massima dimostrato che facendo passare una corrente di idrogeno attraverso la soluzione eterea od alcoolica di una sostanza organica non satura, in presenza di nero di platino, avviene l'idrogenazione dei doppi legami.

Particolarmente interessanti per noi sono le esperienze di Skita [1] eseguite con palladio colloidale, dalle quali è da dedursi che nella riduzione dei chetoni α-β non saturi, in queste condizioni si idrogena il doppio legame, mentre resta inalterato il gruppo CO—. Poichè i calconi sono appunto chetoni α-β non saturi, era da prevedersi che in analoghe condizioni potessero subire un'analoga trasformazione.

Noi riducemmo dapprima con idrogeno in presenza di nero di platino, il 2-ossi-calcone in soluzione eterea ed osservammo che viene completamente trasformato nel 2-ossi-idrocalcone, identico a quello che Feuerstein e v. Kostanecki e Musculus [2] avevano ottenuto dal 2-ossi-benziliden-diacetofenone e che noi preparammo di nuovo per confronto. La perfetta identità fra i due composti fu stabilita ancora preparando e confrontando i semicarbazoni.

Riducendo nella stessa maniera il 4-metossi-calcone e il 3-4-metilen-diossi-calcone potemmo avere facilmente i corrispondenti idrocalconi

$$CH_3O-\langle C_6H_4 \rangle-CH_2-CH_2-CO-\langle C_6H_5 \rangle \qquad \underset{CH_2-O}{\overset{O}{|}}\!\!-\langle C_6H_3 \rangle-CH_2-CH_2-CO-\langle C_6H_5 \rangle$$

che caratterizzammo meglio preparandone i semicarbazoni.

È interessante da notare il fatto che mentre gli idrocalconi, e fra questi la floretina, danno origine molto facilmente a ossime ed a semicarbazoni caratteristici, i calconi corrispondenti non reagiscono col cloridrato di idrossilammina e col cloridrato di semicarbazide nelle medesime condizioni, forse per l'influenza del doppio legame vicino al gruppo CO dei calconi. È appunto per questa ragione che, mentre della floretina si riconobbe subito la

(1) Skita, B., 42, 1627.
(2) L. c.

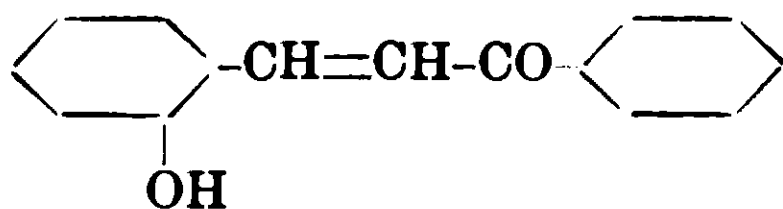
natura chetonica, ciò non avvenne per la naringerina e per la esperitina alle quali si attribuirono, fino a poco tempo fa, formule di eteri cinnamici.

Questo fatto è da porsi in relazione col fatto già osservato [1] che i derivati del flavone (i quali hanno un doppio legame vicino al CO) non danno ossime, mentre le danno facilmente i derivati del flavanone (biidro-flavone).

Non crediamo che vi siano difficoltà alla generalizzazione del metodo da noi indicato per ottenere gli idrocalconi, onde il problema della loro preparazione sintetica si può considerare come risolto con questo processo che è comodo, rapido e di ottimo rendimento. Abbiamo già in corso altre esperienze per ridurre in maniera simile altri calconi e fra questi principalmente la buteina, la esperitina, la naringenina e i loro derivati metilici per fare la sintesi della floretina e forse anche di altre sostanze naturali.

PARTE SPERIMENTALE.

I. — *2-ossi-calcone.*

$$C_6H_4(OH)\text{-CH=CH-CO-}C_6H_5$$

Fu preparato condensando aldeide salicilica e acetofenone in presenza di NaOH, col metodo di Borsche [2] che, rispetto al processo indicato da Bablich e v. Kostanecki [3] ha il vantaggio di evitare la formazione del 2-ossi benziliden-diacetofenone. Il prodotto cristallizza dall'alcool diluito in aghetti gialli fusibili a 153-155°. È noto che Harries e Busse [4] per riduzione di questa sostanza con amalgama di sodio ottennero l'alcool secondario saturo $C_{15}H_{16}O_2$. Un tentativo da noi fatto per ridurla con polvere di zinco e acido acetico non ci dette risultati decisi, forse perchè si formano contemporaneamente diversi prodotti.

Riduzione con H e nero di platino. — In un pallone munito di refrigerante a ricadere fu posta una soluzione di gr. 5 di 2-ossicalcone in 200 cc. di etere e gr. 4 di nero di platino preparato se-

(1) v. Kostanecki, B., 33, 1483.
(2) Borsche, B., 33, 1327.
(3) Bablich e v. Kostanecki, B., 29, 233.
(4) Harries e Busse, B., 29, 375.

condo le indicazione di Loew (1). In questa soluzione in cui era sospeso il nero di platino fu fatta passare una corrente di H (svolto in un Kipp da Zn e H_2SO_4) lavato e seccato attraverso una boccia di lavaggio con $KMnO_4$ e una con H_2SO_4 conc.

La soluzione eterea che prima aveva intenso colore giallo, dopo 48 ore a temp. ord. era completamente scolorata. Si filtrò per separare il nero di platino e l'etere fu distillato. Restò come residuo un olio di leggero colorito verde che dopo breve tempo si rapprese in una massa di cristallini prismatici.

Si può purificare facendolo cristallizzare più volte dall'alcool diluito: però siccome questo prodotto di riduzione non è costituito tutto da 2-ossi-idrocalcone, ma contiene piccole quantità di altre sostanze (forse l'alcool di Harries e Busse) è meglio preparare il semicarbazone del prodotto greggio della riduzione, purificarlo e scinderlo poi per ebollizione con acido solforico diluito. Il 2-ossi-idrocalcone ricavato dal semicarbazone cristallizzò dall'alcool diluito in fogliette scolorate fusibili a 91°-92°.

Per condensazione dell'aldeide salicilica (1 molec.) con 2 molec. di acetofenone preparammo allora il 2-ossi-benziliden-diacetofenone dal quale per ebollizione con HCl diluito ricavammo il 2-ossi-idrocalcone seguendo le indicazioni di Feuerstein e v. Kostanecki (2). Il composto così preparato è perfettamente identico al nostro per il punto di fusione. per la forma cristallina e per la solubilità nei solventi organici. Una mescolanza dei due prodotti presentò il punto di fusione 91-92°, come i componenti. Ambedue si sciolgono nell'acido solforico conc. con colorazione gialla chiara. Constatata la identità anche dei semicarbazoni, non resta quindi dubbio che il composto che noi abbiamo ottenuto facendo passare H in una soluzione eterea di 2-ossi-calcone in presenza di nero di platino, è 2-ossi-idrocalcone.

Semicarbazone del 2-ossi-idrocalcone. — Una soluzione di gr. 1 di 2-ossi-idrocalcone (preparato dal 2-ossi-calcone) in poco alcool fu mescolata con una soluzione acquosa concentrata di gr. 1 di cloridrato di semicarbazide e gr. 1 di acetato di potassio.

Agitando il liquido a temp. ord. dopo poco tempo cominciò a

(1) Loew, B., 23, 289.
(2) L. c.

depositarsi il semicarbazone. Questo fu separato per filtrazione e fu purificato poi facendolo cristallizzare dall'alcool diluito o meglio dal benzolo bollente. Si ebbe così in aghetti bianchi che cominciano a rammollirsi a 170° e si fondono a 174-175°.

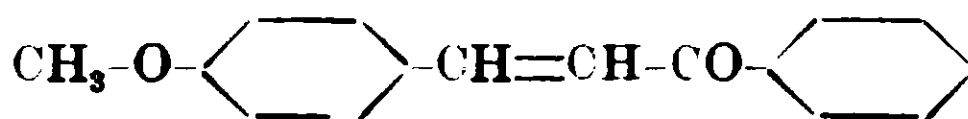
La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata [1].

Calcolato per $C_{16}H_{17}O_2N_3$: N 14,84; Trovato: N 14.81.

Il semicarbazone del 2-ossi-idrocalcone ottenuto col processo di Feuerstein e v. Kostanecki, fu preparato in maniera identica e presentò gli stessi caratteri e lo stesso punto di fusione di quello precedentemente descritto. Dette all'analisi i seguenti resultati.

Calcolato per $C_{16}H_{17}O_2N_3$: N 14,84; Trovato: N 15,01.

II. — *4-metossi-calcone.*

$$CH_3\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}C_6H_5$$

Questo calcone fu preparato condensando, in presenza di metilato sodico, quantità equimolecolari di acetofenone e aldeide anisica sciolti in alcool metilico. Il prodotto della reazione cristallizza dall'alcool in aghetti gialli: fonde a 77°-78°, come indicarono Pond, Maxwell e Norman [2] Pond e Shoffstall [3], che lo prepararono prima di noi. Usando invece come condensante la soluzione acquosa di NaOH non si hanno buoni resultati.

Riduzione con polvere di zinco e acido acetico. — Gr. 15 di 4-metossi-calcone furono disciolti in 300 c. c. di acido acetico glaciale e alla soluzione scaldata a b. m. furono aggiunti gr. 15 di polvere di zinco. Dopo un'ora circa di riscaldamento cominciò a depositarsi una polvere cristallina bianca: si aggiunse allora altro acido acetico fino a farla disciogliere e si filtrò il liquido bollente: per raffreddamento si depositò una sostanza bianca cristallizzata in aghi che fu raccolta su filtro. Nelle acque madri rimase disciolta una sostanza resinosa che si depositò per aggiunta d'acqua. Questa so

[1] Le determinazioni di N di questo e degli altri semicarbazoni descritti nella nota presente furono fatte coll'aiuto di una pompa a mercurio perché queste sostanze cominciano a decomporsi perdendo N in corrente di CO_2 calda e le determinazioni fatte coll'aiuto dell'azotometro dettero sempre numeri inferiori al calcolato del 1-3 %.

[2] Pond, Maxwell e Norman, Am. Soc., 21, 966.

[3] Pond e Shoffstall, Am Soc. 22, 666.

stanza si scioglie facilmente nell'alcool e nell'etere; non ci occupammo di purificarla.

Il prodotto principale della reazione fu fatto cristallizzare di nuovo nell'acido acetico glaciale bollente. Ottenemmo così circa 10 gr. di sostanza pura cristallizzata in aghetti bianchi fusibili a 224°-225°. Si scioglie nell'acido solforico conc. con colorazione gialla. La sostanza seccata a 100° fiuo a peso costante fu analizzata. Calcolato per $C_{32}H_{30}O_4$: C 80,33, H 6,27 ; Trovato : C 80,29, H 6,19.

Questa sostanza è insolubile nell'acqua, poco o niente solubile nei comuni solventi organici; si scioglie un poco nel fenolo. Cercammo perciò di determinarne il peso molecolare crioscopicamente in fenolo, ma ci sembra che i numeri trovati non diano alcuna garanzia e non li riferiamo neppure.

Riduzione con H e nero di platino. — Una corrente di H puro fu fatta passare attraverso la soluzione eterea di gr. 5 di 4-metossicalcone che conteneva sospeso gr. 3 di nero di platino. Dopo 24 ore, la soluzione che aveva prima colore giallo, era completamente scolorata. Il nero di platino fu separato allora per filtrazione e l'etere fu fatto distillare: restò come residuo un olio che poco dopo si rapprese in foglie madreperlacee bianche. Questo prodotto della reazione è pochissimo solubile nell'acqua e nell'etere di petrolio, molto solubile nell'etere, nell'alcool e nel benzolo. Dalla soluzione in benzolo per aggiunta di ligroina si deposita in piccole tavole esagonali. Per averlo puro è meglio disciogliérlo nell'alcool e aggiungere acqua fino a intorbidamento : si deposita dopo breve tempo in aghetti bianchi che si rammolliscono a 55° e fondono a 59°-60°. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla. Per azione della luce si colora in giallo vivo: la sostanza gialla ottenuta si fonde alla stessa temperatura e conservata all'oscurità rimane gialla.

Il prodotto puro bianco fu seccato nel vuoto su H_2SO_4 fino a peso costante e analizzato

Calcolato per $C_{16}H_{16}O_2$: C 80,00, H 6,70 ; Trovato C 79,82, H 6,73.

Il peso molecolare fu determinato col metodo crioscopico, usando come solvente il bromuro di etilene (gr. 33,97) con punto di congelamento 9°,74 — K = 118.

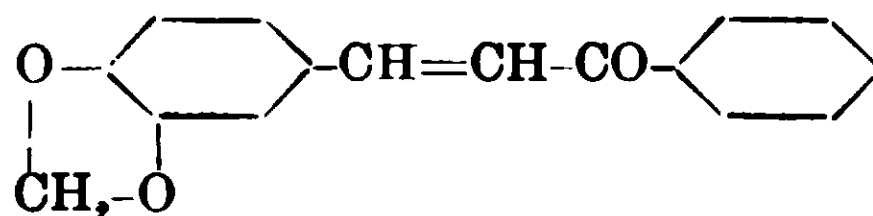
Sostanza	Concentrazione %	Abbassamento	P.M. Trovato
0,1960	0,57	0,29	232
0,3946	1,16	0,58	236
0,5847	1,72	0,88	230
0,7838	2,30	1,16	234

P. M. Calcolato per $C_{16}H_{16}O_2 = 240$.

Semicarbazone del 4-metossi-idrocalcone. — Fu preparato come il semicarbazone del 2-ossi-idrocalcone precedentemente descritto. Il prodotto cristallizzato dall'alcool diluito bollente si ebbe in aghetti bianchi fusibili a 118°-120°. Seccato a 100° fino a peso costante dette all'analisi i seguenti resultati:

Calcolato per $C_{17}H_{19}O_2N_3$: N 14,14 ; Trovato: N 14,49.

III. — *Metilen 3-4-diossi-calcone.*

```
O—<    >-CH=CH-CO-<    >
|   |
CH₂-O
```

Fu preparato secondo le indicazioni di v. Kostanecki e Schneider (¹) da piperonalio e acetofenone in soluzione alcoolica usando come condensante una soluzione acquosa di NaOH. Il prodotto cristallizzato dall'alcool bollente si presenta in aghetti gialli fusibili a 122°.

Riduzione con polvere di zinco e acido acetico. — La riduzione del metilen-diossi-calcone con polvere di zinco e acido acetico fu eseguita nelle stesse condizioni precedentemente descritte per il 4-metossi-calcone. Anche in questo caso il prodotto principale della reazione è una sostanza cristallina bianca pochissimo solubile nei comuni solventi organici. Si può ottener pura facendola cristallizzare dall'acido acetico glaciale bollente in cui si scioglie anche meno dell'analogo prodotto di riduzione del 4-metossi-calcone. Si ha in aghetti bianchi leggeri che non fondono neppure a 260°. Nell'acido solforico conc si scioglie con colorazione rosso-bruna.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata.

Calcolato per $C_{32}H_{26}O_6$: C 75.89, H 5,13 ; Trovato: C 76 28, H 5,09.

Riduzione con H e nero di platino. — La riduzione fu eseguita nella maniera precedentemente descritta per gli altri calconi. Dopo 24 ore fu separato per filtrazione il nero di platino e l'etere

(¹) v. Kostanecki e Schneider, B., 29, 1892.

fu fatto distillare. Restò come residuo un olio leggermente colorato in verde che per raffreddamento si solidificò. E' molto difficile ottenerlo cristallizzato: si riesci tuttavia ad ottenerlo puro e ben cristallizzato in aghetti bianchi sciogliendolo in alcool e aggiungendo acqua fino a intorbidamento.

Comincia a rammollirsi a 35° e fonde a 39°-40°. Si scioglie nel l'acido solforico conc. con colorazione rosea.

Alla luce non diventa giallo, come fa l'analogo prodotto ottenuto dal 4-metossi-calcone. La sostanza fu seccata nel vuoto su H_2SO_4 fino a peso costante e analizzata.

Calcolato per $C_{16}H_{14}O_3$; C 75,65, H 5,58; Trovato: C 75,96, H 5,64.

Semicarbazone del metilen-3-4-diossi-idrocalcone. — Fu preparato come i semicarbazoni precedentemente descritti. Cristallizzato dall'alcool diluito si ebbe in aghetti bianchi fusibili a 153°-154°. La sostanza seccata a 100 fino a peso costante fu analizzata.

Calcolato per $C_{17}H_{17}O_3N_3$: N 13,56; Trovato: N 13,72.

Roma. Istituto Chimico della R. Università.

Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone.

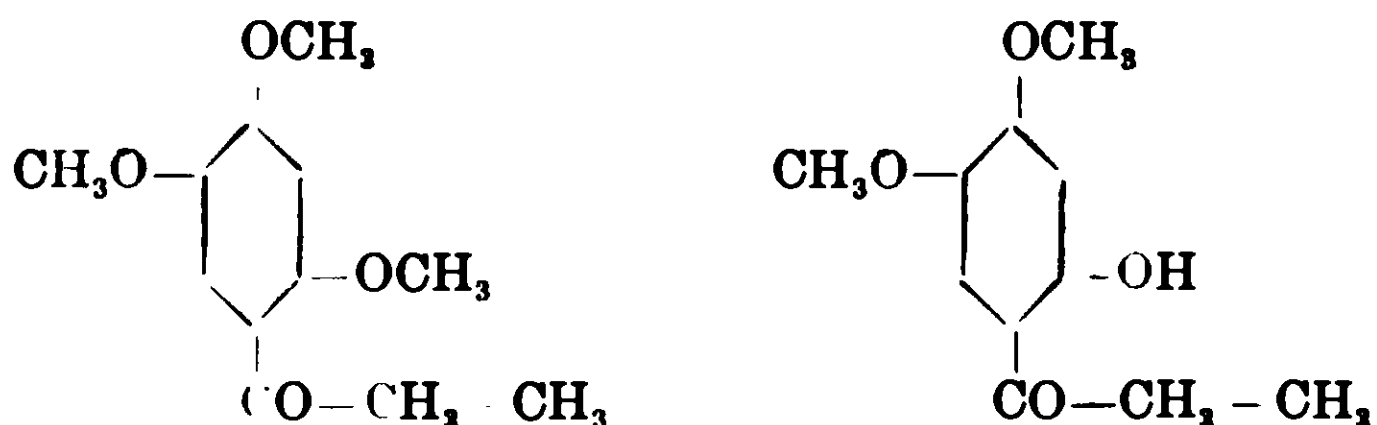
Nota IV di G. BARGELLINI e ERMANNO MARTEGIANI.

(Giunta il 29 giugno 1911).

In una Nota precedente di uno di noi (¹) furono descritti il metodo di preparazione e le proprietà del 2-4-5-trimetossi-propiofenone e di alcuni suoi derivati (ossima e semicarbazone).

Avendo avuto occasione di preparare di nuovo questo composto, noi studiammo il prodotto secondario della reazione, solubile negli alcali, che sempre si forma quando l'ossiidrochinon-trimetiletere reagisce col cloruro di propionile in presenza di cloruro di alluminio sublimato. Questo prodotto è un etere dimetilico corrispondente al trimetossi-propiofenone descritto e, ammessa per questo la formula di 2-4-5-trimetossi-propiofenone, è da attribuirgli la formula di 4-5-dimetossi-2-ossi-propiofenone:

[1] Bargellini, Gazz. chim. ital., 41 (2) 43 (1911).

$$\text{(CH}_3\text{O)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_3 \qquad \text{(CH}_3\text{O)}_2\text{(OH)C}_6\text{H}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_3$$

per analogia con molte a tre reazioni conosciute. nelle quali l'azione saponificante del cloruro di alluminio si esplica di preferenza sul metossile in posizione orto alla catena laterale.

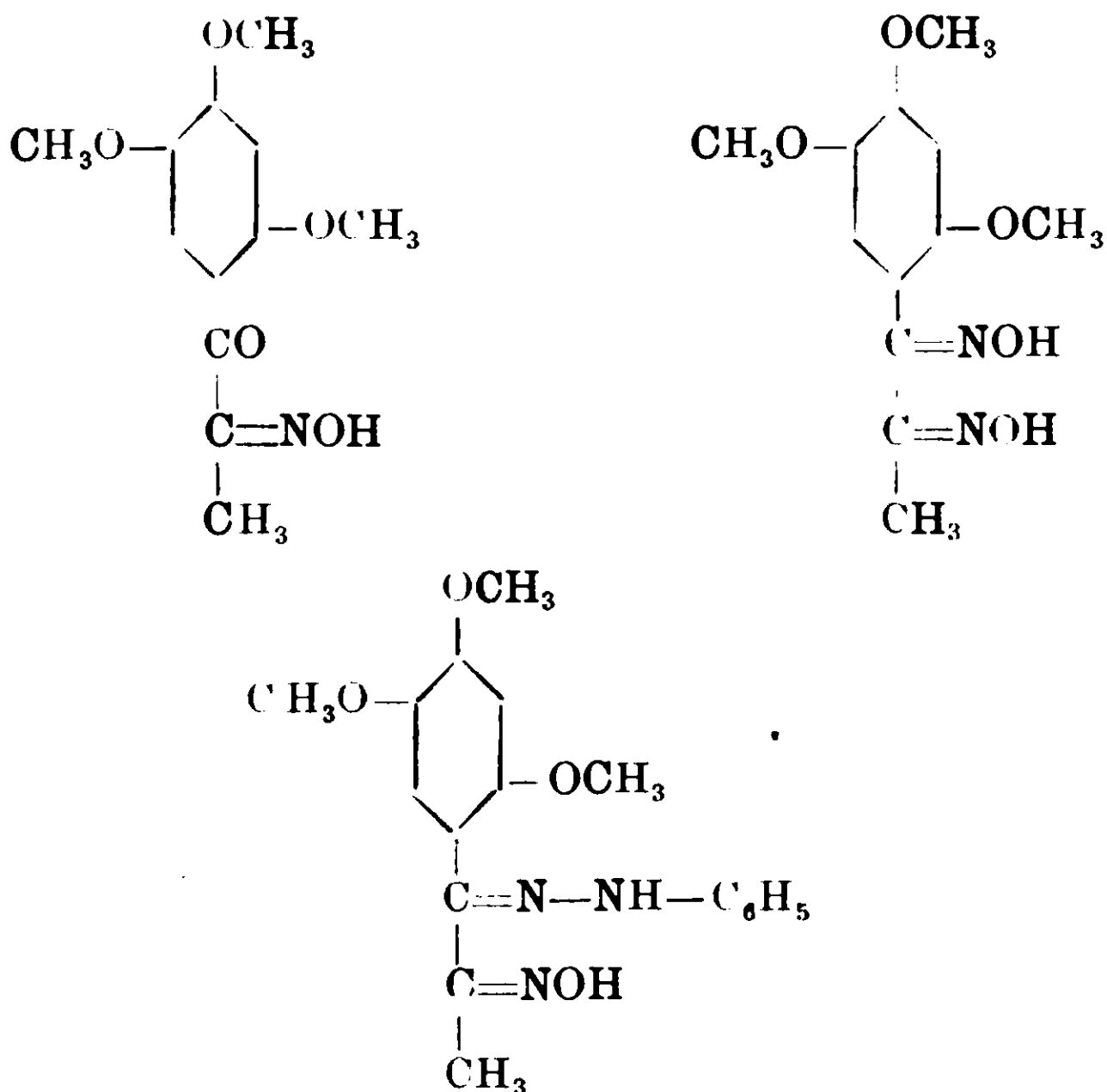
Una dimostrazione sperimentale della costituzione di questi due derivati del propiofenone non ci è possibile darla per ora. Abbiamo cercato di dimostrare la posizione della catena laterale rispetto ai tre metossili nel trimetossi–propiofenone, facendone l'os sidazione, colla speranza di ottenere acido asaronico, come già era stato ottenuto dal trimetossi-acetofenone, ma l'ossidazione col permanganato non ci dette buoni resultati. Anche facendo l'ossidazione con bromo e idrato sodico, riottenemmo tutto il trimetossipropiofenone inalterato. Questo fatto è da mettersi in rapporto con una osservazione di Stőrmer e Wehln [1] i quali notarono che certi chetoni del tipo $R-CO-CH_2-CH_3$ non vengono ossidati dall'ipoclorito di sodio, al contrario dei composti analoghi del tipo $R-CO-CH_3$. La capacità di essere o no ossidati dall'ipoclorito o dell'ipobromito di sodio potrebbe forse essere un mezzo per distinguere i chetoni $R-CO-CH_2-CH_3$ dai chetoni $R-CH_2-CO-CH_3$ i quali, come dimostrő Wallach [2]. vengono facilmente trasformati dall'ipobromito di sodio in acidi $R-CH_2-COOH$ e acidi $R-COOH$.

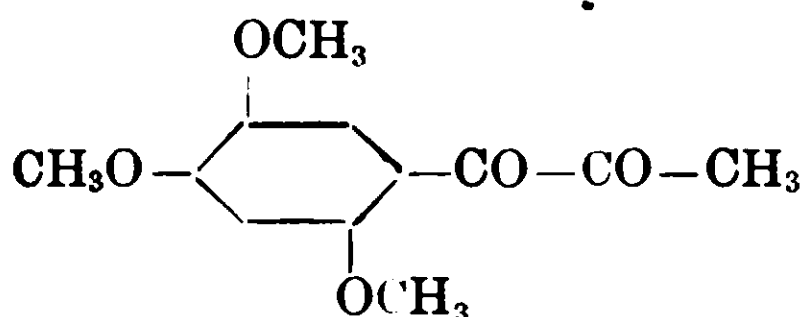
Noi abbiamo allora tentato un'altra via per giungere dal trimetossi-propiofenone ad un prodotto di ossidazione che ne dimostrasse la struttura. Per trattamento del trimetossi-propiofenone con nitrito d'amile, abbiamo ottenuto un isonitroso-trimetossi-propiofenone (e da questo una diossima e anche un'ossima-fenilidrazone) :

(1) Störmer e Wehln, B., 35,3552 (1902).
(2) Wallach, A., 332, 325 e 333 (1904).

OCH_3, CH_3O, OCH_3 (anello benzenico) — CO — $C{=}NOH$ — CH_3

OCH_3, CH_3O, OCH_3 (anello benzenico) — $C{=}NOH$ — $C{=}NOH$ — CH_3

OCH_3, CH_3O, OCH_3 (anello benzenico) — $C{=}N{-}NH{-}C_6H_5$ — $C{=}NOH$ — CH_3

Da questi composti, per ebollizione con acidi diluiti. abbiamo tentato di ottenere il dichetone corrispondente

OCH_3, CH_3O, OCH_3 (anello benzenico) $-CO-CO-CH_3$

per trattarlo poi con H_2O_2 secondo le indicazioni di Hollemann [1] e scinderlo così in acido acetico e (probabilmente) acido asaronico. Ma per ora non ci è riescito di ottenere in maniera sicura questo dichetone.

Perciò, mentre continuiamo le ricerche per dare una dimostrazione sperimentale della costituzione del nostro trimetossi-propiofenone, rendiamo noti intanto i tentativi, sebbene di esito negativo, che abbiamo fatti finora e descriviamo i composti ottenuti che possono essere interessanti per caratterizzare meglio il trimetossi-propiofenone stesso.

E' interessante notare che la diossima dà con acetato di ni-

[1] Hollemann, Rec., 23, 170 (1904).

ckel un bel precipitato rosso cristallino. con cloropalladito di ammonio un prodotto cristallino di color giallo chiaro, e con solfato ferroso in presenza di piridina una intensa colorazione e precipitato rosso. reazioni queste che, secondo le ricerche di Tschugaeff ([1]) sono caratteristiche delle sin-diossine e tale è quindi da ritenersi la nostra.

L'ossima-fenilidrazone invece non dà alcuna reazione coi medesimi reattivi. Resta però il dubbio (per la cui risoluzione sarebbero necessarie speciali ricerche) se ciò avviene perchè la nostra ossima-fenilidrazone non ha la configurazione sin, oppure perchè le ossime-fenilidrazoni di questo tipo non sono capaci di dare composti complessi col nickel e col palladio bivalente.

PARTE SPERIMENTALE.

Etere trimetilico dell'ossiidrochinone. — Il metodo di preparazione di questa sostanza, indicato da Schüler ([2]), se costituisce un enorme vantaggio sull'antico metodo di Will ([3]), presenta molti inconvenienti, fra i quali il principale è la inevitabile formazione di esametossi-difenile che fa diminuire di molto la rendita. Tentammo prima, ma senza vantaggio, di eseguire l'eterificazione dell'ossiidrochinone con solfato dimetilico in corrente di CO_2. Considerando poi che l'esametossi-difenile si forma per ossidazione in presenza di alcali, ripetemmo l'operazione cercando di evitare l'eccesso di alcali: a tale scopo applicammo con buon successo il seguente metodo di preparazione con il quale ci partimmo, invece che dall'ossiidrochinone, dal suo triacetilderivato (che si può avere dal chinone col metodo di Thiele ([4])), evitando così perdite nella saponificazione di questo.

Gr. 20 di ossiidrochinon-triacetato furono disciolti in una mescolanza di cc. 40 di alcool metilico e cc. 70 di solfato dimetilico (poco più di 3 mol.). A questa soluzione fu aggiunta poco per volta una soluzione di gr. 60 di idrato sodico in 60 cc. di acqua.

([1]) Tschugaeff, Zeitsch. anorg. Chem., 46. 155 (1905); Tschugaeff. B., 41. 1678 (1908).

([2]) Schüler, Arch. Pharm., 245, 268.

([3]) Will B., 21, 612 (1888).

([4]) Thiele, B., 31, 1247 (1898).

agitando e raffreddando con una corrente di acqua per moderare l'energica reazione che avviene.

Dopo qualche ora, quando il liquido è tornato alla temperatura ordinaria, si aggiungono 200 cc. di acqua, la quale fa separare una sostanza oleosa di color giallo chiaro che galleggia sul liquido. Si estrae con etere, l'etere si fa svaporare e il residuo si distilla, raccogliendo ciò che passa a 247°.

La rendita è ottima: partendosi da gr. 100 di chinone ottenemmo gr. 220 di ossiidrochinon-triacetato e da questo col processo sopra indicato, gr. 120 di ossiidrochinon-trimetiletere.

Reazione col cloruro di propionile. — Gr. 30 di ossiidrochinon-trimetiletere furono fatti reagire in soluzione nel solfuro di carbonio con gr. 18 di cloruro di propionile e gr. 25 di cloruro di alluminio sublimato, nelle condizioni descritte nella indicata nota precedente di uno di noi. Però invece di far avvenire la reazione a freddo e impiegare così molto tempo, la eseguimmo riscaldando leggermente a b. m. Il prodotto della reazione è il medesimo: soltanto si forma una quantità un po' maggiore di etere dimetilico. Dopo 12 ore non si sviluppava più HCl; dopo aver decantato il solfuro di carbonio, decomponemmo con acqua fredda contenente poco acido cloridrico, la massa pastosa verde che è il prodotto della reazione ed estraemmo poi con etere l'olio rossastro che si depositò. Dopo aver fatto svaporare l'etere, restò come residuo una sostanza oleosa che dopo breve tempo si solidificò (gr. 35).

Per separare l'etere dimetilioo dall'etere trimetilico, facemmo digerire a b. m. per circa due ore questo prodotto greggio della reazione con una soluzione diluita di idrato sodico e, dopo raffreddamento, estraemmo con etere l'etere trimetilico che rimase indisciolto. Distillato il solvente, restò questo etere trimetilico bianco cristallino (gr. 24).

La soluzione alcalina fu acidificata ed estratta con etere: fatto distillare l'etere, restò un residuo solido rossastro che è l'etere dimetilico (gr. 11).

4-5-dimetossi-2-ossi-propiofenone. — Si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio, nell'acetone e nell'etere acetico. È solubile a caldo anche nell'etere di petrolio. Si scioglie

discretamente nell'acqua bollente da cui per raffreddamento si deposita cristallizzato.

La sostanza fu purificata facendola cristallizzare dall'alcool diluito. Giungemmo ad ottenerla in aghetti splendenti bianchi che cominciano a rammollirsi a 120° e si fondono completamente a 124°-126°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Sostanza g. 0,2488	: CO_2 gr. 0.5729	: H_2O gr. 0,1487	
Donde per cento Trovato :	C 62.79	: H	6,64
Per $C_{11}H_{14}O_4$ Calcolato :	C 62,85	: H	6.66

La sua soluzione acquosa si colora in verde col cloruro ferrico.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

Acetil-derivato. — Fu preparato riscaldando a ricadere con una piccola fiamma gr. 2 di etere dimetilico con gr. 4 di acetato sodico fuso e cc. 20 di anidride acetica.

Dopo due ore di riscaldamento, fu fatta distillare a pressione ridotta l'anidride acetica eccedente, il residuo fu ripreso con acqua, fu fatto bollire con carbone animale e filtrato. Per raffreddamento si depositò una sostanza in aghetti bianchi, la quale fu purificata facendola cristallizzare più volte dall'alcool diluito. Fonde a 118°-119°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0.2315	: CO_2 gr. 0.5254	: H_2O gr. 0.1314	
Donde per cento Trovato :	C 61,89	: H	6.30
Per $C_{13}H_{16}O_5$ Calcolato :	C 61,90	: H	6.34

Questo acetil-derivato del 4-5-dimetossi-2-ossi-propiofenone si scioglie nell'acqua bollente e nell'alcool: è facilmente solubile anche nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

Benzoil-derivato. — Ad una soluzione di etere dimetilico nell'idrato sodico fu aggiunto poco a poco un eccesso di cloruro di benzoile, agitando continuamente. Dopo poco tempo si depositò una sostanza insolubile pastosa che in breve divenne solida. Dopo

averla lavata con idrato sodico, fu fatta cristallizzare più volte dall'alcool diluito, da cui l'ottenemmo pura in lunghi aghi lanosi bianchi fusibili a 110-111°.

Dopo averla seccata a 100° fino a peso costante, fu analizzata:

Sostanza gr. 0,2234	: CO_2 gr. 0,5633 :	H_2O gr. 0,1161
Donde per cento Trovato :	C gr. 68,76 :	H gr. 5,77
Per $C_{14}H_{18}O_5$ Calcolato :	C gr. 68,78 :	H gr. 5,73

Questa sostanza è insolubile nell'acqua, ma si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acetone, nel benzolo e nel cloroformio. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

2-4-5-trimetossi-propiofenone. — Si può ottenere ancora sciogliendo nell'idrato sodico l'etere dimetilico precedentemente descritto e aggiungendo alla soluzione, solfato dimetilico in leggero eccesso sulla quantità calcolata. Dopo aver agitato per poco tempo si depositò l'etere trimetilico bianco cristallizzato fusibile a 106-108° con tutte le proprietà già descritte da uno di noi.

Ne preparammo di nuovo il *semicarbazone* aggiungendo una soluzione acquosa di cloridrato di semicarbazide (gr. 0,8) e acetato di sodio (gr. 1,4) ad una soluzione di trimetossi-propiofenone (gr. 1,4) in poco alcool etilico.

Lasciando svaporare il liquido in un essiccatore nel vuoto, si depositò il semicarbazone sotto forma di grossi cristalli scolorati fusibili a 166-167°, come il semicarbazone già descritto.

Facendolo bollire con acido cloridrico diluito, questo semicarbazone venne saponificato facilmente: si depositò il trimetossi-propiofenone cristallizzato fusibile a 106-108°, che trasformammo in fenilidrazone.

Fenilidrazone del trimetossi-propiofenone. — Ad una soluzione alcoolica di gr. 1,2 di trimetossi-propiofenone fu aggiunta una soluzione di gr. 0,6 di fenilidrazina in poco acido acetico diluito. Si riscaldò il liquido per circa 3 ore a b. m. e si lasciò svaporare l'eccesso di alcool.

Per raffreddamento si depositò cristallizzato il fenilidrazone che fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool diluito.

È cristallino, bianco leggermente giallognolo. Fonde a 113°.

Calcolato per $C_{18}H_{22}O_3N_2$: N 8,91 ; Trovato: N 8,91.

La sostanza si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acido acetico

e nel benzolo. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

Azione del nitrito d'amile. — Gr. 2 di trimetossi-propiofenone furono disciolti in cc. 15 di alcool amilico insieme con gr. 1,1 di nitrito d'amile: alla soluzione furono aggiunti poi goccia a goccia 5 ce. di HCl conc. Si ebbe riscaldamento spontaneo che fu moderato raffreddando con una corrente di acqua. Dopo qualche tempo (variabile da 4 a 48 ore) la soluzione nell'alcool amilico che era diventata di colore rosso, fu agitata più volte in un imbuto a rubinetto eon una soluzione di idrato sodico. Così nell'alcool amilico rimase disciolto un pò di trimetossi-propiofenone. mentre il prodotto della reazione si disciolse nell'alcali colorandolo in giallo aranciato. Facendo passare una corrente di CO_2 nella soluzione alcalina, si depositò poco per volta una sostanza cristallina giallognola. che fu purificata facendola cristallizzare più volte dall'alcool per aggiunta di acqua. Giungemmo ad ottenerla in scagliette di leggero colorito giallo verdastro, con punto di fusione costante 146-148°.

Calcolato per $C_{12}H_{15}O_5N$: N 5,53; Trovato: N 5,67.

Questa monossima si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acetone. nel cloroformio e anche nell'acqua bollente. Nel benzolo è meno solubile. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione rossa aranciata.

La sua soluzione alcoolica si colora intensamente in rosso-bruno, quando si mescola con una soluzione alcoolica di acetato di nickel.

Diossima. — Gr. 0,8 della monossima precedentemente descritta furono disciolti in 40 c.c. di alcool insieme con gr. 0,25 di eloridrato di idrossilammina e una goccia di acido cloridrico. Dopo aver scaldato per circa 4 ore a b. m. a ricadere, aggiungemmo 100 c.c. di acqua: si depositò così la diossima in aghetti giallognoli che furono fatti cristallizzare più volte dall'acqua bollente. Per raffreddamento si depositò in aghi prismatici sempre un pò giallognoli fusibili a 206-207°.

Calcolato per $C_{12}H_{16}O_5N_2$: N 10,44; Trovato: N 10,42.

Si scioglie facilmente nell'alcool e nell'acetone. più difficilmente nei benzolo e nel cloroformio. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione aranciata.

La sua soluzione alcoolica mescolata con una soluzione alcoolica calda di acetato di nickel, dà un bel precipitato cristallino di colore rosso vivo che cristallizza inalterato dall'alcool o dall'acido acetico bollenti.

Trattando con cloropalladito di ammonio la soluzione alcoolica della diossima a caldo, si deposita per raffreddamento una sostanza cristallina di colore giallo chiaro.

La soluzione alcoolica della diossima inoltre mescolata con un eccesso di piridina, dà con solfato ferroso sciolto nell'acqua, una intensa colorazione rossa e precipitato rosso.

Ossima-fenilidrazone. — Gr. 0,7 della monossima sopra descritta furono disciolti in poco alcool e alla soluzione furono aggiunti gr. 0,35 di fenilidrazina sciolta in poco acido acetico diluito. Dopo breve riscaldamento a b. m., cominciò a separarsi dal liquido una sostanza cristallina la cui quantità andò poco a poco aumentando, lasciando svaporare l'alcool. Dopo un'ora si lasciò raffreddare il liquido e si separò per filtrazione il prodotto che si era depositato. Questo fu purificato facendolo cristallizzare dall'acido acetico diluito con egual volume di acqua. È una polvere cristallina bianca. Fonde a 246-248°.

Calcolato per $C_{18}H_{21}O_4N_3$: N 12,20; Trovato: N 12,23.

Si scioglie poco nell'acqua e nell'alcool, anche bollente. È facilmente solubile nell'acetone e nel benzolo, meno nel cloroformio.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione verde.

Non reagisce affatto nè coll'acetato di nickel nè col cloropalladito di ammonio.

Abbiamo fatto diversi tentativi per saponificare questo composto, come anche la monossima e la diossima precedentemente descritte, ma per ebollizione con acidi diluiti abbiamo ottenuto soltanto piccole quantità di una sostanza cristallina fusibile a 133° della quale non ci siamo per ora occupati e che probabilmente non è il dichetone cercato.

Roma, Istituto chimico della R. Università.

Sulla coagulazione dell'azzurro di Berlino [1].

Nota di NICOLA PAPPADÀ.

(*Giunta il 23 giugno 1911*).

In questa nota pubblicherò i risultati sperimentali sulla coagulazione del ferrocianuro di ferro. Essi sono identici a quelli che ho ottenuti e pubblicati sull'acido silicico: la differenza risiede in questo: che, mentre per l'acido silicico la precipitazione dei fiocchetti gelatinosi si ha dopo qualche tempo, e la velocità di coagulazione vien misurata in rapporto alla durata del tempo di coagulazione; per l'azzurro di Berlino la precipitazione dei fiocchetti si può dire istantanea e l'azione coagulante dei vari elettroliti bisogna valutarla facendo variare la concentrazione dell'elettrolita, o la quantità della massa attiva. L'importante, per ora, è che i risultati sono identici, e sempre per soluzioni di concentrazioni diluite. Ho sperimentato su soluzioni di ferrocianuro a diverse concentrazioni e sempre ho ottenuti identici risultati. Ciò ci conferma maggiormente nell'idea che la precipitazione del colloide avvenga per neutralizzazione di cariche elettriche e secondo l'ipotesi da me formulata in un lavoro del 1906 Gazz. Chimica Ital.: Sulla natura della coagulazione.

L'azzurro di Berlino, a differenza dell'acido silicico, non ha la proprietà di gelatinizzare, cioè di racchiudere nel coagulo tutta l'acqua nella quale precedentemente si trovava in soluzione colloidale.

La soluzione colloidale è stata preparata sciogliendo a mite calore in una soluzione di acido ossalico il precipitato di fresco ottenuto fra il cloruro ferrico ed il ferrocianuro di potassio. La soluzione filtrata, perfettamente limpida è stata messa a dializzare per circa 30 giorni, cioè fino a quando nel recipiente esterno non si osservava alcuna traccia di cristalloide.

Ho rivolto lo studio su soluzioni di gr. 0,2, 0,4, 0,5, 2,00 % di ferrocianuro. Il colloide, per l'aggiunta di elettroliti, coagula in fiocchetti del colore della soluzione, che, prima, si vedono distaccati nella massa liquida, e poi, si depositano. Nel caso di questo

[1] Zeit. f. Chem. der Koll. 1910.

colloide non è possibile determinare la velocità di coagulazione dal tempo impiegato a precipitare, come si è fatto per l'acido silicico. Gli elettroliti in seno alla soluzione colloidale di azzurro di Berlino determinano una coagulazione quasi istantanea e perciò l'azione coagulante si determina facendo variare la concentrazione dell'elettrolita o la quantità e servendosi sempre di soluzioni diluite $^N/_{10}$, $^N/_{20}$, $^N/_{50}$, $^N/_{100}$ nelle quali la dissociazione si può ammettere completa. Nelle tabelle sono registrate le quantità minime che occorrono per provocare la coagulazione.

Esperimenti con soluzioni di composti organici non dissociati.

Le soluzioni $^N/_{10}$, N ed anche più concentrate di alcool metilico, etilico, propilico, glicoletilenico, glicerina, mannite, glucosio, levulosio, saccarosio *non coagulano* le soluzioni colloidali di azzurro di Berlino.

Esperimenti con elettroliti.

Come per l'acido silicico, così per l'azzurro di Berlino in cima di ogni tabella dirò *a priori* lo scopo a cui essa mena.

Esperimenti per determinare l'influenza del catione monovalente nella coagulazione.

Azzurro di Berlino 2 cm³ TABELLA I.

Soluzione Coagulante		
Denominazione	Conc	Condizioni di Coagulazione
HCl	N/10	provoca la coagulazione con 1 goccia
CsCl	»	» » 2 gocce
RbCl	»	» » 10 »
KCl	»	» » 2 cm³
NaCl	»	non coagula »
LiCl	»	» » »
HNO_3	»	provoca la coagulazione con 1 goccia
$CsNO_3$	»	» » 2 gocce
$RbNO_3$	»	» » 10 a 15 »
KNO_3	»	» » 2 cm³ e stentatamente 1 ½
$NaNO_3$	»	non coagula
$LiNO_3$	»	» »
H_2SO_4	»	provoca la coagulazione con 1 goccia
Cs_2SO_4	»	» » 2 gocce
Rb_2SO_4	»	» » 10 »
K_2SO_4	»	» » 1 ½ cm³
Na_2SO_4	»	non coagula
Li_2SO_4	»	» »
NaCl	N/2	provoca la coagulazione con 2 cm³
$NaNO_3$	»	» » 2 cm³
Na_2SO_4	»	» » 2 cm³

N. B. 30 gocce di soluzione coagulante equivalgono a 1 cm³.

Esperimenti per determinare l'influenza dell'anione nella coagulazione

Azzurro di Berlino 2 cm³ **TABELLA II.**

Soluzione Coagulante		
Denominazione	Conc	Condizioni di coagulazione
CsI	N/10	
CsBr	»	
CsCl	»	Provocano la coagulazione con 2 gocce
$CsNO_3$	»	
Cs_2SO_4	»	
RbI	»	
RbBr	»	
RbCl	»	Provocano coagalazione con 10 o 15 gocce.
$RbNO_3$	»	
$RbSO_4$	»	
KI	»	
KBr	»	
KCl	»	Provocano coagulazione con circa 2 cm³.
KNO_3	»	
K_2SO_4	»	
NaI	»	
NaBr	»	
NaCl	»	Non coagulano con 3 cm³
$NaNO_3$	»	
Na_2SO_4	»	
LiCl	»	
$LiNO_3$	»	Non coagulano con 3 e con 4 cm³
Li_2SO_4	»	

Esperimenti per determinare l'influenza dei cationi bivalenti nella coagulazione.

Azzurro di Berlino 2 cm^3 **TABELLA III.**

Soluzione Coagulante		
Denominazione	Conc.	Andamento di Coagulazione
$BaCl_2$	N/10	Provocano coagulazione con 1 goccia.
BaI_2	»	
$BaNO_3$	»	
$SrCl_2$	»	Provoca coagulazione con 2 gocce; con una molto lentamente.
$CaCl_2$	»	Provoca coagulazione con 2 gocce; con una non coagula
$BaCl_2$	N/20	Provoca coagulazione lentamente con 1 goccia
$SrCl_2$	»	Non provoca coagulazione con 1, nè con 2, nè con 3.
$CaCl_2$	»	Come per $SrCl_2$ N/10
$CdCl_2$	N/10	Provoca coagulazione con 1 goccia
$CdCl_2$	N/20	» » » 1 »
	N/50	» » » 3 gocce
	N/100	» » » 5 »
$CdSO_4$	N/100	» » » 5 »

Esperimenti per determinare l'influenza di coagulazione dei cationi trivalenti.

Azzurro di Berlino 2 cm³ TABELLA IV

Soluzione Coagulante		
Denominazione	Conc	Condizioni di coagulazione
$Al_2(SO_4)_3$	N/₁₀₀	Provoca coagulazione con 2 gocce
$Cr_2(SO_4)_3$	»	» » » 2 »
$Fe_2(SO_4)_3$	»	» » » 2 »
$FeCl_3$	»	» » » 1 goccia

La energica azione coagulante dei sali con cationi trivalenti non è da attribuirsi certamente alla presenza dell'idrogenoione proveniente dalla idrolisi dei suaccennati sali, perchè gli acidi non hanno un'azione coagulante così energica come quella che spiegano i sali di alluminio, di cromo, di ferro.

Gli esperimenti eseguiti sulla coagulazione dell'azzurro di Berlino mi conducono ad assegnare il seguente comportamento:

1. Le solazioni di corpi organici non dissociati non provocano la coagulazione dell'azzurro di Berlino.

2. Gli elettroliti provocano la coagulazione ed il colloide ha carica elettrica negativa.

a) L'azione coagulante nei sali di cationi monovalenti e propriamente nella serie dei metalli alcalini aumenta col crescere del peso atomico del catione e cioè dal litio al cesio.

b) L'azione coagulante nei sali di catione monovalenti, bivalenti, trivalenti aumenta col crescere della carica elettrica del catione.

3. Fra l'acido silicico e l'azzurro di Berlino non esistono profonde differenze nella coagulazione. Mentre il primo precipita lentamente, il secondo precipita quasi istantaneamente, questa differenza, che non infirma il loro medesimo comportamento di coagulazione, risiede segnatamente nella struttura del colloide, e ciò dirò in un prossimo lavoro sulle gelatine dell'acido silicico. Un'altra differenza, che è conseguenza della prima sta nel fatto che l'acido

silicico forma delle gelatine e l'azzurro di Berlino no. Infine l'idrogenoione è fra gli ioni monovalenti il più energico coagulante dell'azzurro di Berlino, mentre per l'acido silicico non lo è, perchè in presenza di questo ione si formano le soluzioni colloidali di acido silicico.

Cremona, Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico.

Sulla gelatina dell'acido silicico (1).

Nota di N. PAPPADÀ e C. SADOWSKI.

(Giunta il 23 giugno 1911).

Nella seduta del 13 dicembre 1904, alla Società Chimica di Roma e nella nota p. I 1905 Gazz. Chim. italiana, uno di noi pubblicava i risultati sperimentali sulla coagulazione di soluzioni diluite di acido silicico gr. 0.6 % di SiO_2. In queste soluzioni, per l'introduzione di elettroliti, si hanno precipitati, coaguli cioè sottoforma di fiocchetti, che dopo un tempo più o meno lungo abbandonano l'acqua nella quale si trovano sotto forma di soluzione colloidale. Dal tempo di coagulazione dei diversi elettroliti, si è potuto assegnare la velocità di coagulazione del ione, e dal comportamento generale si può assegnare a qual ione è dovuta l'azione cogulante, e perciò la carica positiva del colloide acido silicico. Questo colloide, a differenza degli altri, ha proprietà, quando la concentrazione della soluzione colloidale è piuttosto elevata, di coagulare, ritenendo tutta l'acqua nella quale, precedentemente, si trovava sospeso, formando le così dette gelatine, masse di aspetto gelatinoso uniforme, quasi trasparente.

In questa nota noi cercheremo di determinare se la gelatinizzazione differisca profondamente dalla coagulazione. Nel caso poi che la gelatinizzazione e la coagulazione segnano il medesimo comportamento, quale è la ragione per cui gli altri colloidi non hanno la proprietà di formare delle vere gelatine come quella dell'acido silicico?

(1) Zeit. Chem. d. Kolf. 1910.

Per questo scopo abbiamo fatto una serie sistematica di esperienze nel laboratorio di Chimica di Cremona, e già precedentemente uno di noi aveva in proposito un largo corredo d'esperimenti, eseguiti nel laboratorio chimico del R. Istituto tecnico di Melfi.

Nella coagulazione di soluzioni diluite di acido silicico si ha precipitazione di fiocchetti, e quindi è più facile, con vari esperimenti, fissare il tempo di coagulazione.

Nella formazione delle gelatine è molto più difficile poter fissare il tempo di gelatinizzazione; le gelatine assumono progressivamente uno stato sempre più consistente fino ad assumere l'aspetto solido. Quale di questi diversi stati noi prenderemmo come tipo di gelatinizzazione per le diverse gelatine? Abbiamo escogitati diversi metodi, il più sicuro ci sembra il seguente: Le gelatine assumono progressivamente consistenza maggiore fino a diventare solide, fino cioè ad assumere forma propria. In questo passaggio non subiscono variazione di volume e conservano il menisco concavo delle soluzioni; gli esperimenti si eseguiscono nelle ordinarie provette Quando la gelatina ha consistenza solamente vischiosa, è scorrevole, quando sta per raggiungere lo stato solido, se si capovolge la provetta nella quale si fa l'esperimento, il menisco aumenta la sua curvatura in alto, cioè verso la base della provetta, quando invece la gelatina ha raggiunto lo stato solido, capovolgendo la provetta, il menisco resta fermo, non subisce alterazioni.

Il sistema di osservazione è molto comodo e sicuro, e noi abbiamo assunto come tipo di gelatina, per tutti gli esperimenti, quello in cui il menisco resta fermo quando si capovolge la provetta nella quale si esperimenta la gelatinizzazione; ben inteso, s'intenderà per tempo di gelatinizzazione quello trascorso fra l'introduzione dell'elettrolita e il momento nel quale la gelatina ha compi-tato il suo stato solido, cioè quando il menisco, per la prima volta resta fermo. I risultanti sono stati molto concordanti, ripetendo sempre varie volte il medesimo esperimento.

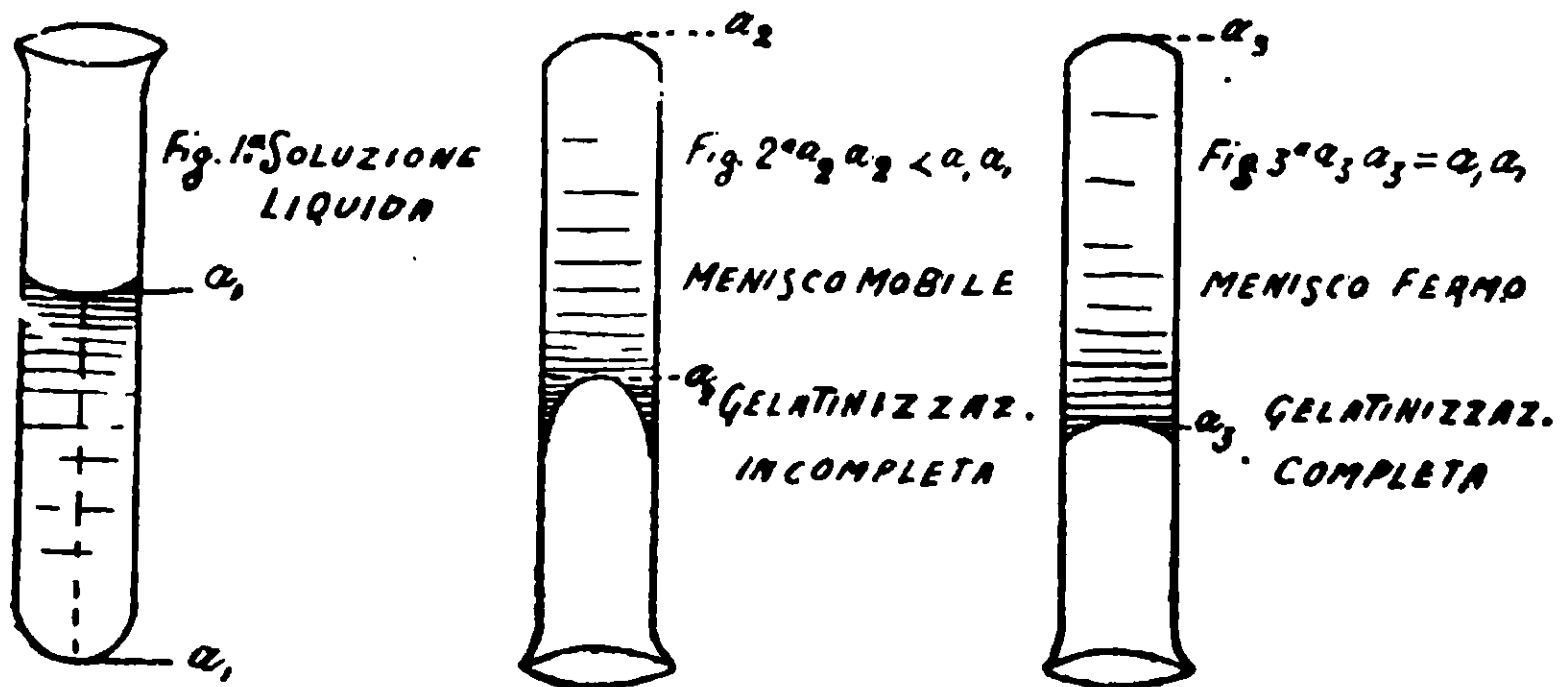
Rappresentazione grafica del metodo per osservare le gelatine.

I principali esperimenti sono racchiusi nelle seguenti tabelle

TABELLA I

Soluzione colloidale di acido silicico SiO_2 gr. 2,50 %

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 4 cm^3

Soluzione gelatinizzante			Tempo di gelatinizzaz. in ore	Differenza	Temperatura d'esperim.	OSSERVAZIONI
Quant.	Denominaz.	Concentr.				
2	LiCl	N/10	48		Minima 14° Massima 16°	Menisco fermo
»	NaCl	»	48			»
»	KCl	»	24	24		»
»	RbCl	»	5	19		»
»	CsCl	»	2	3		»
»	Na_2HPO_4	»	—			Non gelatinizza
»	Na_2HPO_4	concent.	1/2			Menisco fermo
»	$BaCl_2$	N/10	5			»
»	$CaCl_2$	»	4	1		»
»	$SrCl_2$	»	5			»

Tabella II.

Soluzione colloidale d'acido silicico SiO_2=2,5°/₀

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 4cm³

Soluzione gelatinizzante			Tempo di Gelatinizzaz. in ore	Differenza	Temperatura d'esperim.	OSSERVAZIONI
Quant. in cm³	Denominaz.	Concentr.				
2	RbCl	N/100	—			Non gelatinizza
»	CsCl	»	120			con menisco non fermo
»	$BaCl_2$	»	72	48		con menisco fermo
»	$SrCl_2$	»	72			id.
»	$CaCl_2$	»	72			id.

anche i bromuri ed i nitrati dei medesimi cationi si comportono egualmente

Quantità di colloide adoperata per ogni prova cm³ 2

Quant. in cm³	Denominaz.	Concentr.	Tempo di Gelatinizzaz. in ore	Differenza	Temperatura d'esperim.	OSSERVAZIONI
2	RbCl	N/100	—			Non gelatinizza
»	CsCl	»	120			Con menisco non fermo
»	$BaCl_2$	»	72	48		Con menisco fermo
»	$CaCl_2$	»	70			id.
»	$SrCl_2$	»	72			id.
»	$BaBr_2$	»	76			id.
»	$Ba(NO_3)_2$	»	71			

Tutte le gelatine della tabella II per urti si scompongono in fiocchetti.

Tabella III.

Soluzione colloidale di acido silicico SiO_2 gr. 1,51 %

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 4 cm^3

Soluzione gelatinizzante			Tempo di gelatinizzaz. in ore	Differenza	Temperatura d'esperim.	OSSERVAZIONI
Quant. in cm^3	Denominaz.	Concentr.				
2	LiCl	N/10	40		Minima 12° Massima 15°	Menisco mobile
»	NaCl	»	40			id.
»	KlCl	»	40	16		Menisco quasi fermo
»	RbCl	»	24	12		id.
»	CsCl	»	12			id.
»	Na_2HPO_4	»				non gelatinizza

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 2 cm^3

Quant. in cm^3	Denominaz.	Concentr.	Tempo di gelatinizzaz. in ore	Differenza	Temperatura d'esperim.	OSSERVAZIONI
2	LiCl	N/100	40		Minima 12° Massima 15°	Menisco mobile
»	NaCl	»	40			id.
»	KlCl	»	40	5		id. con leggero incurv.
»	RbCl	»	35	23		Menisco quasi fermo
»	CsCl	»	12			id.
»	Na_2HPO_4	»	—			non gelatinizza

Tutte le gelatine della tabella III per urti si scompongono in fiocchetti.

Tabella IV.

Soluzione colloidale di acido silicico SiO_2 1,51 %

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 4 cm^3

Soluzione gelatinizzante			Tempo di Gelatinizzaz. in ore	Differenza	Temperatura d'esperim.	OSSERVAZIONI
Quant. in cm^3	Denominaz.	Concentr.				
2	LiCl	N/100				Non gelatinizza
»	NaCl	»				id.
»	KCl	»				id.
»	RbCl	»				id.
»	CsCl	»				id.
»	$CaCl_2$	»				id.

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 2 cm^3

Quant. in cm^3	Denominaz.	Concentr.	Tempo di Gelatinizzaz. in ore	Differenza	Temperatura d'esperim.	OSSERVAZIONI
2	RbCl	N/100				Come per 4 cm^3
»	CsCl	»				id.
»	$BaCl_2$	»				id.
						id.

TABELLA V

Soluzione colloidale di acido silicico. SiO_2 gr. 0,755 %

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 4 cm³

Soluzione gelatinizzante			Tempo di Gelatinizzaz. in ore	Differenza	Temperatura d'esperim.	OSSERVAZIONI
Quant. in cm³	Denominaz.	Concentr.				
2	LiCl	N/10	65		Minima 12° Massima 15°	Non gelatinizza. Dopo 5 ore precipita
»	NaCl	»	41	24		id. dopo 41 ore
»	KCl	»	41			Dopo 41 ore gelatinizza con menisco mobile.
»	RbCl	»	41			
»	CsCl	»	41			Gelatinizza con menisco fermo però la gelatina abbandona buona parte dell'acqua e si apre in fiocchetti.

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 2 cm³

Quant. in cm³	Denominaz.	Concentr.	Tempo di Gelatinizzaz. in ore	Differenza	Temperatura d'esperim.	OSSERVAZIONI
2	LiCl	N/10	65		Minima 12° Massima 15°	Come per 4 cm³
»	NaCl	»	41	24		id.
»	KCl	»	41			id.
»	RbCl	»	41			id.
»	CsCl	»	41			id.

TABELLA VI

Soluzione colloidale di acido silicico SiO_2 gr. 0,6%

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 4 cm³

Soluzione gelatinizzante			Tempo di Gelatinizzaz. in ore	Differenza	Temperatura d'esperim.	OSSERVAZIONI
Quant. in cm³	Denominaz.	Concentr.				
2	LiCl	N/100	—		Minima 12° Massima 15°	—
»	NaCl	»	—			—
»	KlCl	»	66	18		Coagula in fiocchetti
»	RbCl	»	48	33		id.
»	CsCl	»	15			id.

Quantità adoperata per ogni prova 2 cm³

Quant. in cm³	Denominaz.	Concentr.	Tempo di Gelatinizzaz. in ore	Differenza	Temperatura d'esperim.	OSSERVAZIONI
2	LiCl	N/100			Minima 12° Massima 15°	Come per 4 cm³
»	NaCl	»				id.
»	KlCl	»	64	16		Coagula in fiocchetti
»	RbCl	»	48	33		id.
»	CsCl	»	15			id.

Dagli esperimenti eseguiti sulla coagulazione e sulla gelatinizzazione. facendo variare la concentrazione del colloide noi possiamo dedurre:

« Che la formazione delle gelatine dipende dalla concentra- « zione della soluzione colloidale: soluzioni diluite precipitano, per « la presenza di elettroliti, in fiocchetti, soluzioni più concentrate, « per la presenza di elettroliti, si rapprendono in gelatina ».

« La gelatinizzazione e la coagulazione seguono il medesimo comportamento per la prima volta messo in evidenza da uno di noi [1] ».

« La velocità con cui vien provocata la gelatinizzazione aumenta « col crescere del peso atomico del catione nella serie dei metalli « alcalini e propriamente dal litio al cesio ».

« La velocità con cui vien provocata la gelatinizzazione per « elettroliti di cationi di differente carica, aumenta col crescere « della carica elettrica ».

Questo, come dimostrano le tabelle n. I, II, si è constatato per i *cationi monovalenti* e *bivalenti*. Per i *trivalenti* non è possibile, perchè i sali di Al, di Cr. e di Fe hanno debole azione acida per l'idrolisi che subiscono in soluzione acquosa. Ed il ione idrogene non provoca nè la gelatinizzazione nè la coagulazione dell'acido silicico perchè ne favorisce la soluzione colloidale.

« Nella gelatinizzazione e nella coagulazione l'acido silicico si « mostra perciò un colloide negativo ».

Ed in ultimo dai nostri esperimenti si rileva che, mentre nella gelatinizzazione la velocità aumenta col crescere del peso atomico del catione, e fra il cesio da una parte, il potassio, il sodio, il litio dall'altra, esiste una grande differenza nel tempo di gelatinizzazione, « nell'azione diremo, assorbente del coloide (cioè quando « si rapprende in gelatina) i cationi non influiscono nell'istesso « modo: il colloide si rapprende in gelatina solo quando la solu « zione colloidale è convenientemente concentrata. (Esaminare qua- « dri III, IV. V).

« Se il litio non ha la proprietà di rapprendere la soluzione « in gelatina, questa proprietà non è posseduta nemmeno dagli ioni « a peso atomico più elevato se si mantiene costante la concen-

[1] Gazz. Chim. It. 1905. Gazz. Chim. It. 1906.

« trazione del colloide ». Il litio e il sodio non rapprendono le soluzioni, colloidali, concentrazioni di gr. 1,51 %, 0,755 % di SiO_2 in gelatina ed il cesio pure non ha la proprietà di formare gelatine con le su cennate soluzioni. « Fra il Li, il Na, il K, Bb, Cs « esistono sempre, per qualsiasi concentrazione delle soluzioni col« loidali, le medesime differenze nella velocità di coagulazione o « di gelatinizzazione, *però influiscono nel medesimo modo sull'as« sorbimento dell'acqua per la formazione delle gelatine* ».

Le soluzioni colloidali di azzurro di Berlino, di ferrocianuro di rame e dei metalli colloidali, per il contatto di elettroliti, e per qualsiasi concentrazione del colloide, precipitano istantaneamente in fiocchetti, che non ritengono l'acqua nella quale precedentemente si trovavano sospesi.

L'acido silicico si stacca apparentemente dal comportamento degli altri colloidi e perchè la sua coagulazione avviene dopo un tempo più o meno lungo e perchè aumentando la concentrazione del colloide il coagulo ritiene tutta l'acqua, formando le dette gelatine. Questa differenza di comportamento, che non è sostanziale, dobbiamo ricercarla nella costituzione del colloide. Le particelle colloidali dei metalli, dell'acido silicico, dell'azzurro di Berlino e del ferrocianuro di rame devono necessariamente essere impermeabili agli ioni diffondentisi nella massa liquida; e ciò è da ammettersi e perchè l'azzurro di Berlino ed il ferrocianuro di rame forniscono realmente delle membrane semipermeabili, e perchè altri colloidi come l'amido, la gelatina, l'abumina e le diverse gomme non sono coagulate della presenza di elettroliti (¹). L'amido, la gelatina e le gomme non influiscono accelerando, o ritardando, la velocità di idrodiffusione perchè sono permeabili agli ioni ed in generale alle molecole dei corpi disciolti. È naturale che la diffusione del soluto, avverrà in presenza dei nominati colloidi organici come nell'acqua pura.

Per spiegare il meccanismo della coagulazione uno di noi formulava (Gazz. Chimica 1906) la seguente ipotesi: Questa ipotesi mentre mette in evidenza il meccanismo della coagulazione, riunisce anche in armonica unità tutti gli esperimenti sulla coagulazione e

(¹) N. Pappadà, Gazz. chim. ital., 1906 e seguenti

quelli, che in questa nota, noi pubblichiamo sulla formazione delle gelatine.

« La soluzione di un elettrolita, messa in contatto con la soluzione colloidale si diffonderà in questa perchè si stabilisca la medesima concentrazione nei vari suoi punti. Gli elettroliti, stante la teoria della dissociazione, non potranno diffondersi per molecole intere, ma per ioni liberi, e con velocità propria; le particelle solide dei nostri colloidi, che non sono permeabili ad essi, riceveranno degli urti che tenderanno di strapparle dal loro stato di minuta sospensione, in un tempo più o meno breve a seconda della velocità con la quale si diffonde il ione; ioni carichi di elettricità positiva neutratralizzeranno la carica negativa delle particelle; mentre per i medesimi cationi si ristabilirà la carica primitiva, perchè l'acqua carica positivamente, cederà la propria carica elettrica. È naturale che le particelle colloidali non possono più restare in apparente soluzione e debbono precipitare, perchè la sospensione di esse, come si è detto, ha luogo solo nel caso che abbiano una carica negativa, come, del resto è possibile l'esistenza del ione in soluzione quando esso posseda una carica elettrica, cedendo questa, la sua esistenza non è più possibile.

Le particelle colloidali di acido silicico si possono immaginare costituite da serie di vasi capillari elastici, i quali non permettono il libero passaggio alle molecole ed ai ioni di un elettrolita. Se si mette a contatto l'acido silicico con l'elettrolita, gli ioni di questo, per effetto della diffusione nel volume totale dell'acqua, urterà contro le particelle del colloide le quali dovrebbero precipitare, se non che un altro fenomeno interviene che riforma il doppio strato elettrico, facendo rimanere le membranelle ancora allo stato colloidale.

Bisogna tener presente che l'elettrolita in seno al colloide si diffonde in tutte le direzioni, e perciò anche fra spazi microscopici non occupati dalle particelle colloidali. E' naturale che ideando in questo modo la diffusione dell'elettrolita in un liquido colloidale, si debba ammettere che intorno alle membranelle simipermeabili si stabiliscano differenze nelle concentrazioni dell'elettrolita. Per effetto di queste, e per la semipermeabilità del colloide l'acqua penetrerà nelle particelle colloidali [un fenomeno parallelo si determina nella plasmolisi di alcune cellule con tonoplasta semiper-

meabile ed in proposito si citano i più importanti lavori (1)]. Intanto, per effetto della diffussione dell'elettrolita fra gli spazi microscopici liberi del solvente, cioè non occupati dal colloide, si avranno dei momenti successivi in cui le antecedenti differenze di concentrazioni, intorno alle membranelle, saranno diminuite oppure rese nulle; e perciò l'acqua penetrata nell'interno dei vasi capillari nei primi momenti della diffusione, quando le membranelle erano circondate da soluzioni di elettrolita con forti differenze di concentrazioni, resterà per la maggior parte nell'interno dei capillari perchè nei secondi momenti le differenze di concentrazioni sono diminuite. Il fenomeno continua perchè l'elettrolita non può raggiungere istantaneamente lo stesso potenziale di concentrazione in tutti i punti della massa liquida a causa degli impedimenti che incontra in molti punti dalle particelle semipermeabili. Per tal modo, a causa della speciale diffusione di un elettrolita in seno ad una soluzione concentrata di acido silicico, si avrà un momento in cui tutta l'acqua si sarà introdotta nei capillari, cioè il colloide si sarà trasformato in gelatina solida.

E' naturale che, se la gelatinizzazione dipende da un fenomeno d'idrodiffusione, la velocità con la quale essa vien provocata aumenti con l'aumentare della velocità di diffusione del catione $Cs^{\cdot} > Rb^{\cdot} > K^{\cdot} > Na^{\cdot} > Li^{\cdot} >$ come dimostrano le prove contenute nella tabella n. I.

E se le spinta dell'acqua nel colloide vien provocata dalle *pressioni osmotiche*, è naturale che la completa gelatinizzazione di una soluzione colloidale di acido silicico dipenda unicamente da essa pressione. *E gli esperimenti contenuti nelle tabelle n. II, III, IV, V dicono che soluzioni isotoniche di cloruro di litio, di cloruro di sodio, di cloruro di potassio, di rubidio e di cesio, influiscono egualmente sulla spinta dell'acqua nei vasi capillari.*

La mia ipotesi sulla gelatinizzazione dell'acido silicico è accettabile non solo perchè fornisce una interpetrazione razionale di tutti gli esperimenti sopra menzionati, ma anche perchè è fondata su fenomeni molto comuni nelle cellule dotate di membrane semi-

(1) Wied. Ann. 1888, t. XXXIV, pag. 229 — L. f. physik Chem. 188, t. II, pag. 444 — L. f. phyik. Chem. 1890, t. VI, pag. 319, Löb. Ib. 1894, t. XIV, pag. 424 — Köppe Ip., t. XVI, pag. 261, 1895, t. XVII, pag. 552; Hendin, t. VII, pag. 164; 1895, t. XXI, pag. 272.

permeabili e perchè tutti i colloidi che, come la gelatina, l'albumina ecc., che sono permeabili agli elettroliti, non coagulano, nè gelanizzano nelle medesime condizioni dell'acido silicico, cioè per il contatto degli elettroliti.

Uno di noi continua nelle ricerche sperimentali perchè l'ipotesi sia maggiormente illuminata.

Cremona, Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico.

Sulla coagulazione del ferrocianuro di rame.

Nota di N. PAPPADÀ.

(Giunta il 23 giugno 1911).

La soluzione colloidale di ferro cianuro di rame si ottiene mettendo a contatto il precipitato di fresco ottenuto fra il solfato di rame e il ferro cianuro potassico. E' molto difficile preparare una tale soluzione, ed io ho osservato che la soluzione è stabile quando essa sia preparata a dolce calore a bagno maria.

Il precipitato di ferro cianure di rame che meglio si trasporta in soluzione è quello ottenuto facendo reagire quantità stechiometriche di ferro cianuro potassico e di cloruro o solfato di rame. Si riesce ad ottenere la soluzione colloidale chimicamente pura dopo parecchi mesi di dialisi. La soluzione è dotata di un calore rosso bruno simile a quello del precipitato e presenta tutte le proprietà delle altre soluzioni colloidali, limpida per trasparenza, opalescente per riflessione. Sulla coagulazione di questo importantissimo colloide, e maggiormente importante perchè fornisce la membrana tipica minerale semipermeabile, si trovano dati tanti nella memoria originale del Graham [1] come in altre memorie [2], però i dati sono qualitativi e gli esperimenti non eseguiti su gruppi di elementi, e percio non sono atti a determinare l'influenza dei ioni, che provocano la coagulazione. E' da lungo tempo che io mi occupo della coagulazione, e le prove sul ferro-cianuro di rame sono state, come per gli altri colloidi, sottoposte alla più diligente osservazione; ho

(1) Lieb. Ann. 121-36.

(2) Duclaux S. Ch. phys. 1904 e seguenti.

sempre in diversi tempi e su differenti soluzioni provocata la coagulazione, e sempre mi è stato confermato il medesimo comportamento. Io credo opportuno di adempiere ora ad una mia promessa, pubblicando e riassumendo in questa nota tutti i miei dati sperimentali.

E' veramente sorprendente l'analogia fra questo colloide e l'azzurro di Berlino. Gli elettroliti provocano la coagulazione quasi istantaneamente in fiocchetti di colore della soluzione che non ritengono l'acqua nella quale il colloide si trovava sospeso.

Ho sperimentato su soluzioni di differenti concentrazioni e mai eccessivamente concentrate; perchè ho sempre costantemente osservato che su soluzioni diluite il fenomeno si può seguire in modo più netto e preciso.

Dai numerosi erperimenti eseguiti si può concludere:

« Le soluzioni di composti organici non dissociati non pro« vocano, per qualsiasi concentrazione, la coagulazione del ferro « cianuro di rame » (soluzione di alcool metilico, etilico, di glucosio, di saccarosio, di lattosio per concentrazioni $^{N}/_{10}$, N ed anche più concentrate non provocano la coagulazione).

« Gli elettroliti, come dimostrano le prove riportate nelle se« guenti tabelle, provocano la coagulazione ».

Tutte le prove concordano nel dimostrare che il ferrocianuro « di rame è un colloide negativo (1) » come l'acido silicico, l'azzurro di Berlino e i metalli colloidali. « Le prove contenute nella tabella « n. I dimostrano che la coagulazione vien provocata dal catione « monovalente e che nella serie dei metalli alcalini, l'azione coagu« lante cresce con l'aumentare del peso atamico dal Li al Cs; per « modo che l'azione coagulante si dispone nel seguente ordine di « grandezza: $Cs^{\cdot} > Rb^{\cdot} > K^{\cdot} > Na^{\cdot} > Li^{\cdot}$ ».

Le prove contenute nel quadro n. II confermano tale comportamento e dimostrano inoltro che « l'anione non ha influenza ap« prezzabile nella coagulazione. »

E' degno della massima considerazione che Br' l'Cl' che posseggono la medesima velocità di migrazione nell'elettrolisi e per conseguenza la medesima velocità d'idroffusione non influenzino la

(1) Henri et A. Mayer C. R. Soc. Biol. 1904 determina la carica negativa del ferrocianuro sottoponendolo alle diverse radiozioni del bromuro di radio.

coagulazione, mentre questa è influenzata dai cationi dei metalli alcalini nello stesso ordine di grandezza col quale varia la velocità di migrazione e d'idrodiffusione. « Le prove contenute nei quadri « n. I, III, IV, dimostrano in modo evidente che l'azione coagulante « aumenta colla carica elettrica del catione e propriamente nel se- « guente ordine di grandezza $M''' > M'' > M'$. »

Conclusione: anche il ferro cianuro di rame conferma splendidamente il comportamento da me messo per la prima volta in evidenza sull'azione coagulante degli elettroliti: I. l'azione coagulante degli elettroliti su un colloide negativo aumenta col crescere del peso atomico nella serie dei metalli alcalini.

E attribuendo la coagulazione principalmente al fenomeno di diffusione degli ioni, possiamo includere in una formula generale anche il *ione H'* fra i cationi monovalenti e dire: « L'azione coa- « gulante degli elettroliti su un colloide negativo aumenta col cre- « scere della velocità di diffusione dei cationi monovalenti $= H^{\cdot} >$ « $Cs^{\cdot} > Rb^{\cdot} > K^{\cdot} > Na^{\cdot} > Li^{\cdot}$ » [il comportamento è generale e vale anche per i colloidi positivi rispetto alla velocità di migrazione nell'elettrolisi e quindi d'idrodiffusione]. II. « L'azione coagulante « degli elettroliti su un colloide negativo aumenta col crescere della « carica elettrica del catione. III. Ed infine i corpi organici in so- « luzione non dissociati non provocano la coagulazione per qual- « siasi concentrazione. »

TABELLA I.

Ferrocianuro di rame colloidale — Conc. gr. 0,2 %, 0,4 %, 0,5 %.
Quantità di colloide adoperata per ogni prova 2 cm³.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentr.	
HCl	N/10	Provoca la coagulazione con 1 goccia
CsCl	»	» » » 3 gocce
RbCl	»	» » » 12 gocce
KCl	»	Con 2 cm³ provoca stentatamente la coagulazione
NaCl		Non provoca la coagulazione
LiCl		Idem
HNO_3		Provoca la coagulazione con 1 goccia
$CsNO_3$		» » » 3 gocce
$RbNO_3$		» » » 12 gocce
KNO_3		» » » 2 cm³
$NaNO_3$		Non provoca la coagulazione
$LiNO_3$	»	Idem
H_2SO_4	»	Provoca la coagulazione con 1 goccia
Cs_2SO_4		» » » 3 gocce
Rb_2SO_4		» » » 12 gocce
K_2SO_4		con 1 cm³ non provoca la coagulazione e nemmeno con 1,5, con 2 coagula lentamente
Na_2SO_4		Non coagula
Li_2SO_4		»
NaCl	N/2	Provoca la coagulazione con 2 cm³
$NaNO_3$	»	» » »
Na_2SO_4	»	» » »

TABELLA II.

Ferrocianuro di rame colloidale — Cono gr. 0.2 %, 0,4 %, 0,5 %.
Quantità di colloide adoperata per ogni prova cm^3 2.

Soluzione coagulante: Denominazione	Concentr.	Condizioni di coagulazione
CSI CSBr CsCl $CsNO_3$ $CsSO_4$	N/10 » » » »	provocano la coagulazione con l'aggiunta di 3 gocce
RbI RbBr RbCl $RbNO_3$ $RbSO_4$	» » » » »	Provocano stentamente la coagulazione con l'aggiunta di 12 gocce. Con 15 gocce la precipitazione è netta.
KI Kbr KCl KNO_3 K_2SO_4	» » » » »	Procano stentatamente la coagulazione con l'aggiunta di 2 cm^3.
NaI NaBr NaCl $NaNO_3$ Na_2SO_4	» » » » »	Non provocano la coagulazione con 3 cm^3.
LiCl $LiNO_3$ $LiSO_4$	» » »	Non provocano la coagulazione nemmeno con l'aggiunta di oltre 3, 4 cm^3.

TABELLA III.

Ferrocianuro di rame colloidale — Conc. gr. 0,2 %, 0,4 %, 0,5 %.
Quantità adoperata di colloide per ogni prova cm³ 2.

Soluzione coagulante: Denominazione	Concentr.	Condizioni di coagulazione
$BaCl_3$	N/10	Provoca le coagulaz. immediatamente con 1 goccia
$Ba(NO_3)_2$	»	Si comporta come $BaCl_2$
$SrCl_2$	»	Provoca la coagulazione con 1 goccia
$SrBr_2$	»	Idem
SrI	»	Idem
$CaCl_2$	»	Provoca la coagulaz. con l'aggiunta di 1 goccia
$BaCl_2$	N/20	Provoca la coagulazione con 1 o 2 gocce
$Ba(NO_3)_2$	»	Provoca la coagulaz. con l'aggiunta di 1 goccia
$SrCl_2$	»	r » » di 1 e 2 goccie
$CaCl_2$	»	Idem

TABELLA IV.

Ferrocianuro di rame colloidale — Conc. gr. 0,2 %. 0,4 %, 0,6 %.
Quantità di colloide adoperata per ogni prova 2 cm³.

Soluzione coagulante: Denuminazione	Concentr.	Condizioni di coagulazione
$Al_2(SO_4)_3$	N/100	Provocano la coagulazione immediata con l'aggiunta di 1, 2 o 3 gocce
$Cr_2(SO_4)_3$	»	
$Fe_2(SO_4)_3$	»	
$CrCl_3$	»	
$FeCl_3$	»	
$CrCl_3$	»	

N. B. — Per le soluzioni coagulanti 30 gocce sono uguali ad 1 cm³.

Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico — Cremona.

Sulla coagulazione dell'idrato ferrico.

Nota di N. PAPPADÀ.

(Giunta il 23 giugno 1911).

L'idrato ferrico, nella storia dei colloidi, registra una speciale attenzione dei ricercatori, nel campo oltremodo intricato della natura e delle proprietà delle soluzioni colloidali. In riguardo alla sua preparazione è da notare che può ottenersi secondo due principali metodi: del Graham (1) e del Péan de Saint Gilles (2). Il metodo del Graham consiste nel sottoporre alla dialisi una soluzione di idrato ferrico di fresco ottenuto in soluzione di cloruro ferrico più o meno concentrato. Il metodo di Péan de Saint Gilles consiste nell'idrolizzare l'acetato ferrico, e nell'allontanare l'acido acetico per prolungata ebollizione e fino a quando i vapori d'acqua non accusano più tracce di acido. Un altro metodo consiste nell'idrolizzare l'etilato ferrico e sciogliere in acqua l'idrato libero.

Ho preparato diverse soluzioni colloidali col metodo del Graham ed ho osservato che la soluzione dell' idrato ferrico in cloruro è tanto più stabile quanto maggiore è la concentrazione del cloruro. Non è possibile ottenere la soluzione dell'idrato in soluzioni diluite di cloruro ferrico, e nel caso che si formi la soluzione, il composto formato si idrolizza nel dializzatore con la precipitazioue dell'idrato. In un prossimo mio lavoro « *sulla formazione delle soluzioni colloidali* » illustrerò con dati quantitativi i fatti menzionati, riconfermando un mio concetto sulla natura elettrica delle soluzioni colloidali. già altra volta espresso (3). In questa nota pubblicherò i dati sperimentali sulla coagulazione dell'idrato ferrico; e siccome altri autori (4) hanno osservato non uguale comportamento nelle diverse soluzioni colloidali di idrato ferrico in diversi modi ottenuti, attribuendo ciò ad una differente costituzione del colloide, così io ho esperimentato la coagulazione su differenti so'uzioni diluite di idrato ferrico, ottenute tutte col metodo del Graham,

(1) Lib. Ann. 121, 36.
(2) Annales de Chim. et de Phys [3] 46 pag. 47.
(3) Gazz. chim. ital. 1908.
(4) Gazz. chim. ital. 1905-906. Vedi altri lavori ricordati nelle stesse memorie di F. Giolitti.

volendo fissare per esse il vero comportamento nel fenomeno della coagulazione.

Si ottiene una soluzione di idrato ferrico colloidale, col metodo del Graham, perfettamente esente di cloro dopo una prolungata dialisi di parecchi mesi. L'analisi del colloide dializzato induce ad ammettere che esso sia costituito di semplice idrato ferrico e non di ossicloruri. La presenza del cloro osservata da altri autori è dovuta alla dialisi incompleta dell'acido cloridrico. Eseguo gli esperimenti sempre su soluzioni diluite di colloidi, perchè in esse è più facile fissare il comportamento di coagulazione dei diversi elettroliti. Questi provocano la coagulazione quasi istantaneamente, come per l'azzurro di Berlino. ferrocianuro di rame e i metalli colloidali, e differisce in ciò, con questi altri colloidi, dall'acido silicico, in cui la coagulazione è provocata dopo un tempo più o meno lungo. E perciò, come per l'azzuro di Berlino e per il ferro cianuro di rame, così per l'idrato ferrico, l'azione coagulante di ciascun elettrolita è misurata dalla quantità minima dell'elettrolita medesimo, capace di provocare la coagulazione.

Il coagulo è costituito. per tutti i miei esperimenti finora eseguiti, da fiocchetti gelatinosi di color rosso mattone, che precipitano in seno all'acqua nella quale si trovavano sospesi. Le diverse soluzioni colloidali da me preparate, come dimostrano le prove raccolte nelle tabelle seguenti, confermano sempre il medesimo comportamento degli elettroliti. Anche per questo colloide si conferma che la coagulazione vien provocata dagli elettroliti e non dalle molecole non dissociate dei corpi organici. Per i colloidi azzurro di Berlino, ferro cianuro di rame, argento. oro, platino ed acido silicico la coagulazione è provocata dal catione, per l'idrato ferrico la coagulazione invece vien provocata dall'anione come si desume dai numerosi esperimenti da me eseguiti: e perciò bisogna ammettere che le particelle colloidali dell'idrato ferrico siano cariche d'elettricità positiva.

Le diverse soluzioni sono contrassegnate con le lettere A, B. C D. E, H; e tutte si comportano ugualmente nella coagulazione: per qualcuna (soluzione D) le quantità minime degli elettroliti sono più piccole di quelle occorrenti per provocare la coagulazione nelle altre soluzioni colloidali; però dall'insieme dei risultati siamo in-

dotti a confermare il medesimo comportamento delle altre soluzioni colloidali.

L'acido cloridrico, nitrico, il cloruro di ferro, di cromo, di alluminio per soluzioni $^N/_{10}$ non provocano la coagulazione, però per soluzioni più concentrate la coagulazione vien provocata istantaneamente. Basta qualche goccia di acido cloridrico o di acido nitrico fumanti per determinare la pronta coagulazione dell'idrato ferrico, lo stesso dicasi per i cloruri dei cationi $Fe^{\cdots}$; $Cr^{\cdots}$; $Al^{\cdots}$. L'acido cloridrico il nitrico e i cloruri di ferro, di alluminio e di cromo hanno la tendenza a reagire con l'idrato ferrico, e perciò per soluzioni diluite si deve stabilire uno stato d'equilibrio fra la debole azione coagulante e l'azione chimica. Se invece noi determiniamo un aumento nell'azione coagulante, aumentando la concentrazione dell'elettrolita, allora la coagulazione avviene. E che debba interpretarsi in questo modo ci autorizzano tutti gli altri esperimenti di coagulazione provocata dai cloruri e nitrati di altri cationi, nei quali si conferma la regola che la coagulazione è provocata dall'anione Cl' come dal Br' e dal I' ione; e per i quali cloruri non è possibile ammettere nessun stato di equilibrio fra l'azione coagulante e l'azione chimica, perchè col colloide non hanno alcuna affinità chimica. (CsCl ; RbCl ; KCl cc. CsBr cc. CsI cc.).

« Le prove raccolte nelle tabelle N. I, V, IX, XII dimostrano « che nell'azione coagulante i cationi dei metalli alcalini non in- « fluiscono come sugli altri colloidi » : acido silicico, azzurro di Berlino, ferro cianuro di rame, argento, oro e platino. Ciò ci fa prevedere che la coagulazione dell'idrato ferrico non vien provocata dal catione. Per questi colloidi negativi l'azione coagulante dei metalli alcalini aumenta col crescere del peso atomico, per l'idrato ferrico l'azione coagulante è invece la medesima per tutti.

Le prove raccolte nelle tabelle N. II, VI, X, XIV « ci confer- « mano che la coagulazione dell'idrato ferrico non vien provocata « dal catione perchè l'azione coagulante non varia col crescere « della carica elettrica del catione ».

Le prove raccolte nelle tabelle N. III, IV, VII, VIII, XI, XV « dimostrano che la coagulazione è provocata dall'anione ed infatti « gli anioni bivalenti SO_4'', HPO_4'', e l'anione tetravalente $Fe(CN)_6''''$ « hanno potere coagulante maggiore degli anioni monovalenti.

« Anzi possiamo affermare ohe l'azione coagulante aumenta col « crescere della carica elettrica dell'anione ».

Una considerazione è di grande importanza: Dai miei esperimenti sull'idrato ferrico risulta chiaramente che anche per i colloidi positivi, come per i negativi, si può ammettere che « la coa- « gulazione dipenda principalmente da un fenomeno d'idrodiffu- « sione ». Gli anioni Cl'. Br'. I' che hanno la medesima velocità di migrazione nell'elettrolisi e quindi d'idrodiffusione posseggono « ugual potere coagulante »; l'OH' « ha un potere coagulante molto « più grande » del Cl'. Br'. I' « perchè maggiore è la sua velocità « di migrazione e d'idrodiffusione ».

« Si conclude:

« I. In un colloide positivo (idrato ferrico) la coagulazione vien « provocata dall'anione. Gli anioni monovalenti Cl', Br', I', NO_3', « posseggono la medesima azione coagulante, molto più grande « è l'azione dell'OH' ione, e però nell'azione coagulante si distri- « buiscono nel seguente ordine di grandezza

$$OH' > Cl' = Br' = I' = NO_3'$$

« II. L'azione coagulante in un colloide positivo aumenta col « crescere della carica elettrica dell'anione e propriamente nel se- « guente ordine di grandezza: $A'''' > A'' > A'$

« III. Ed infine i corpi organici in soluzione non dissociati, « per qualsiasi concentrazione, non provocano la coagulazione ».

Tabella I.

Idrato ferrico colloidale — Soluzione A.

Estratta dal dializzatore dopo sei mesi di dialisi. La soluzione è conservata in recipiente tappato e dopo circa sei mesi si fanno i seguenti esperimenti.

Concentrazione in Fe_2O_3 gr. 0,206 %.

Quantità di colloide adoperata per ogni prova: 2 cm^3.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentrazione	
HCl	N/10	Non provoca la coagulazione nemmeno con parecchi cm^3.
HCl	fumante	Provoca la coagulazione con qualche goccia.
CsCi	N/10	Provocano la coagulazione con dieci goccie e il coagulo si deposita quasi istantaneamente. Con cinque gocce la coagulazione è lenta.
RbCl	»	
KCl	»	
NaCl	»	
LiCl	»	
HNO_3	»	Come per HCl.
HNO_3	fumante	Provoca la coagulazione con qualche goccia.
$CsNO_3$		Provocano la coagulazione come i cloruri. I nitrati però accennano ad una azione coagulante meno energica, perchè con 5 gocce non si ha sedimentazione nemmeno dopo molto tempo; sebbène la soluzione cambi profondamente di colore e passi dal rosso mattone al giallo aranciato.
$RbNO_3$		
KNO_3		
$NaNO_3$		
$LiNO_3$	N/10	
KBr		
NaBr		
KI		
NaI		

N. B. — Per tutte le soluzioni coagulanti 30 gocce sono uguali ad 1 cm^3.

TABELLA II.

Idrato ferrico colloïdale — Soluzione A.

Concentrezione in Fe_2O_3 gr. 0,206 %.

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 2 cm^3.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentrazione	
$BaCl_2$	$^N/_{10}$	**Tutti questi elettroliti con cationi bivalenti provocano la coagulazione nelle medesime quantità di quelle dei sali dei metalli alcalini (cationi monovalenti).**
$SrCl_2$	»	
$CaCl_2$	»	
$BaBr_2$	»	
rBr_2	»	
$Ba(NO_3)_2$	»	
$Ca(NO_3)_2$	»	
$FeCl_3$	»	**Non provoca coagulazione con 30 gocce. Con soluzione più concentrata si ottiene coagulazione.**
$AlCl_3$	»	**Non provoca coagulazione.**
$CrCl_3$	»	**Si comporta come $FeCl_3$.**

TABELLA III.

Idrato ferrico colloidale — Soluzione A.

Concentrazione in Fe_2O_3 gr. 0,206 %.

Quantità di colloide adoperato per ogni prova 2 cm^3.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentrazione	
H_2SO_4	N/10	Provocano la coagulazione istantaneamente con una goccia.
Cs_2SO_4	»	
Rb_2SO_4	»	
K_2SO_4	»	
Na_2SO_4	»	
Li_2SO_4	»	
$Al_2(SO_4)_3$	»	
$Fe_2(SO_4)_3$	»	
$Cr_2(SO_4)_3$	»	
Na_2HPO_4	»	
$K_4Fe(CN)_6$	»	
KOH	»	Provoca la coagulazione con una goccia.
H_2SO_4	N/20	Provoca la coagulazione con due goccie.
Cs_2SO_4	»	Provocano coagulazione con una goccia.
Rb_2SO_4	»	
K_2SO_4	»	
Na_2SO_4	»	
Li_2SO_4	»	
$Al_2(SO_4)_3$	»	
$Fe_2(SO_4)_3$	»	
$Cr_2(SO_4)_3$	»	
$K_4Fe(CN)_6$	»	Provoca coagulazione con una goccia.
KOH	»	» » » »

Tabella IV.

Idrato ferrico colloidale — Soluzione A.

Concentrazione in Fe_2O_3 gr. 0,206 °/₀.

Quantità di colloide adoperato per ogni prova 2 cm³.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentrazione	
H_2SO_4	$^N/_{100}$	Provocano una coagulazione con 12 goccie.
Cs_2SO_4	»	
Rb_2SO_4	»	
K_2SO_4	»	
Na_2SO_4	»	
Li_2SO_4	»	
$Al_2(SO_4)_3$	»	
$Fe_2(SO_4)_3$	»	
$Cr_2(SO_4)_3$	»	
Na_2HPO_4	»	
$K_4Fe(CN)_6$	»	Coagula con 7 ad 8 gocce.
KOH	»	Coagula con 6 gocce.

TABELLA V.

Idrato ferrico colloïdale — Soluzione B.

Tempo di dialisi da 6 a 7 mesi.

Gli esperimenti si fanno dopo qualche giorno che la soluzione è stata estratta dal dializzatore. Si esperimenta su soluzione $^N/_{100}$ contenente cioè gr. 0,16 $^0/_0$ di Fe_2O_3.

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 2 cm³.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentrazione	
HCl	$^N/_{10}$	Non coagula nemmeno con parecchi cm³.
HCl	fumante	Provoca la coagulazione con qualche goccia.
CsCl	$^N/_{10}$	Provocano la coagulazione stentatamente con 5 gocce. Con 8 o 10 gocce la coagulazione è quasi istantanea e si ottiene dopo qualche ora la sedimentazione del colloide.
RbCl	»	
KCl	»	
NaCl	»	
LiCl	»	
HNO_3	»	Non provoca la coagulazione come HCl $^N/_{10}$.
HNO_3	fumante	Provoca la coagulazione con qualche goccia.
$CsNO_3$	$^N/_{10}$	Provocano la coagulazione col medesimo numero di gocce dei cloruri.
$RbNO_3$	»	
KNO_3	»	
$NaNO_3$	»	
$LiNO_3$	»	
KBr	»	Provocano la coagulazione col medesimo numero di gocce dei cloruri e dei nitrati.
NaBr	»	
KI	»	
NaI	»	

TABELLA VI.

Idrato ferrico colloidale — Soluzione B.

Concentrazione in Fe_2O_3 gr. 0,16 % [N/100].

Quantità del colloide adoperata per ogni prova 2 cm^3.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentrazione	
$BaCl_2$	N/10	Tutti questi elettroliti con cationi bivalenti provocano la coagulazione con l'aggiunta di eguale numero di goccie di soluzione N/10 per eqnivalente di quelle dei sali dei metalli alcalini.
$CaCl_2$	»	
$BaBr_2$	»	
$SrBr_2$	»	
$Ba(NO_3)_2$	»	
$Ca(NO_3)_2$	»	
$FeCl_3$	»	Non provoca la coagulazione con 30 gocce. Con soluzioni più concentrate si ottiene precipitazione.
$AlCl_3$	»	Non provoca la coagulazione.
$CrCl_3$	»	Si comporta come $FeCl_3$.

TABELLA VII.

Idrato ferrico colloidale — *Soluzione* B.

Concentrazione in Fe_2O_3 gr. 0,16 % ($^N/_{100}$)

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 2 cm³.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentrazione	
H_2SO_4	$^N/_{10}$	
Cs_2SO_4	»	
Rb_2SO_4	»	
Na_2SO_4	»	
Li_2SO_4	»	Provocano coagulazione quasi istantaneamente con una goccia.
$Al_2(SO_4)_3$	»	
$Fe_2(SO_4)_3$	»	
$Cr_2(SO_4)_3$	»	
Na_2HPO_4	»	
$K_4Fe(CN)_6$	»	
KOH	»	Provoca la coagulazione con una goccia.
H_2SO_4	$^N/_{20}$	Provoca la coagulazione con due gocce.
Cs_2SO_4	»	
Rb_2SO_4	»	
K_2SO_4	»	
Na_2SO_4	»	
Li_2SO_4	»	Provoca la coagulazione con una goccia.
$Al_2(SO_4)_3$	»	
$Cr_2(SO_4)_3$	»	
Na_2HPO_4	»	
$Na_4Fe(CN)_6$	»	
KOH	»	

TABELLA VIII.

Idrato ferrico colloidale — Soluzione B.

Concentrazione in FeO_3 gr. 16 °/₀ ($^N/_{100}$).

Quantità di colloide adoperata per prova 2 cm^3.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentrazione	
Cs_2SO_4	$^N/_{100}$	Provocano la coagulazione con 12 gocce
Rb_2SO_4	»	
K_2SO_4	»	
Na_2SO_4	»	
Li_2SO_4	»	
$Al_2(SO_4)_3$	»	
$Fe_2(SO_4)_3$	»	
$Cr_2(SO_4)_3$	»	
Na_2HPO_4	»	
$K_4Fe(CN)_6$	»	Provoca la coagulazione con 10 a 12 goccie.
KOH	»	Provoca la coagulazione con 6 gocce.

TABELLA IX.

Idrato ferrico colloidale — Soluzione C.

Estratto dal dializzatore dopo circa 6 mesi di dialisi.

Gli esperimenti si fanno dopo qualche giorno che la soluzione è stata estratta dal dializzatore.

Concentrazione della soluzione in Fe_2O_3 gr. 0,16 % (N/100).

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 2 cm^3.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentrazione	
HCl	N/10	Non provoca la coagulazione nemmeno con 5 o 6 cm^3.
HCl	fumante	Provoca la coagulazione con qualche goccia.
CsCl	N/10	Provocano la coagulazione con 10 a 12 gocce e il coagulo sedimenta completamente dopo poco tempo. Con 5 gocce coagulano stentatamente e dopo molti giorni.
RbCl	»	
KCl	»	
NaCl	»	
LiCl	»	
HNO_3	»	Si comporta come HCl N/10.
HNO_3	fumante	Provoca la coagulazione con qualche goccia.
$CsNO_3$	N/10	
$RbNO_3$	»	Provocano la coagulazione con 10 a 12 gocce come i cloruri dei metalli alcalini.
KNO_3	»	
$NaNO_3$	»	
$LiNO_3$	»	
KBr	»	
NaBr	»	
KI	»	
NaI	»	

TABELLA X.

Idrato ferrico colloidale — Soluzione **C.**

Quantità di colloide adoperato per ogni prova 2 cm³

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentrazione	
$BaCl_2$	N/10	**Tutti questi elettroliti con cationi bivalenti provocano la coagulazione col medesimo numero di gocce dei cloruri dei metalli alcalini.**
$SrCl_2$	»	
$CaCl_2$	»	
$BaBr_2$	»	
$SrBr_2$	»	
$Ba(NO_3)_2$	»	
$Ca(NO_3)_2$	»	
$FeCl_3$	»	**Non provoca la coagulazione anche con la aggiunta di 30 gocce. Con 3 cm³ si ha leggera sedimentazione che man mano si ridiscioglie. Con soluzioni concentrate si ha istantaneamente una coagulazione con l'aggiunta di poche gocce.**
$AlCl_3$	»	**Non provoca la coagulazione nemmeno per aggiunta di parecchi cm³.**
$CrCl_3$	»	**Si comporta come $FeCl_3$.**

Tabella XI.

Idrato ferrico colloidale — Soluzione C.

Concentrazione in Fe_2O_3 ($N/_{100}$)

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 2 cm^3.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentrazione	
H_2SO_4	$N/_{10}$	**Provoca la coagulazione con due gocce.**
Cs_2SO_4	»	**Provocano la coagulazione istantaneamente con una goccia.**
Rb_2SO_4	»	
K_2SO_4	»	
Na_2SO_4	»	
Li_2SO_4	»	
$Al_2(SO_4)_3$	»	
$Fe_2(SO_4)_3$	»	
$Cr_2(SO_4)_3$	»	
Na_2HPO_4	»	
$K_4Fe(CN)_6$	»	
KOH	»	**Provoca la coagulazione con una goccia.**
$H\ SO_4$	$N/_{10}$	**Provoca la coagulazione con 3 a 4 goccie.**
Cs_2SO_4	»	**Provocano la coagulazione con 3 gocce. Con una goccia non avviene coagulazione.**
Rb_2SO_4	»	
K_2SO_4	»	
Na_2SO_4	»	
Li_2SO_4	»	
$Al\ (SO_4)_3$	»	
$Fe_2(SO_4)_3$	»	
$Cr\ (SO_4)_3$	»	
Na_2HPO_4	»	
$K\ Fe(CN)_6$	»	**La provoca con una goccia.**
KOH	»	» »

TABELLA XII.

Idrato ferrico colloidale — Soluzione D.

Estratto dal dializzatore dopo 6 o 7 mesi di dialisi.

Gli esperimenti si fanno dopo qualche giorno che il liquido è stato estratto dal dializzatore.

Concentrazione in Fe_2O_3 gr. 0,16 % (N/100).

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 2 cm^3.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentrazione	
HCl	N/10	Non provoca la coagulazione nemmeno con parecchi cm^3.
HCl	fumante	Provoca la coagulazione con qualche goccia.
CsCl	N/10	Provocano la coagulazione con una goccia ed il coagulo sedimenta dopo poco tempo.
RbCl	»	
KCl	»	
NaCl	»	
LiCl	»	
HNO_3	»	Si comporta come HCl N/10.
HNO_3	fumante	Provoca la coagulazione con qualche goccia.
$CsNO_3$	N/10	Si comportano come i cloruri.
$RbNO_3$	»	
KNO_3	»	
$NaNO_3$	»	
$LiNO_3$	»	
KBr	»	
KI	»	
NaBr	»	
NaI	»	

TABELLA XIII.

Idràto ferrico colloidale — *Soluzione* D.

Concentrazione in Fe_2O_3 0,16 % (N/100).

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 2 cm^3.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentrazione	
CsCl	N/20	Provocano la coagulazione con 3 a 4 gocce.
RbCl	»	
KCl	»	
NaCl	»	
LiCl	»	
$CsNO_3$	»	Si comportano come i cloruri.
$RbNO_3$	»	
KNO_3	»	
$NaNO_3$	»	
$LiNO_2$	»	
KBr	»	
KI	»	
NaBr	»	
NaI	»	

Le soluzioni N/100 dei medesimi elettroliti racchiusi nella presente tabella non provocano la coagulazione con 12 gocce.

TABELLA XIV.

Concentrazione in Fe_2O_3 gr. 0,16 % (N/100).
Quantità adoperata per ogni prova 2 cm^3.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Concentrazione	
$BaCl_2$	N/10	Provocano la coagulazione con 1 a 2 gocce.
$SrCl_2$	»	
$CaCl_2$	»	
$BaBr_2$	»	
$SrBr_2$	»	
$Ba(NO_3)_2$	»	
$Ca(NO_3)_2$	»	
$FeCl_3$	»	Non provoca la coagulazione anche con l'aggiunta di 1 cm^3. Con soluzioni più concencentrate coagula.
$AlCl_3$	»	Non provoca la coagulazione nemmeno per l'aggiunta di parecchi cm^3.
$CrCl_3$	»	Si comporta come $FeCl_3$.

TABELLA XV.

Idrato ferrico colloidale — Soluzione D.

Concentrazione in Fe_2O_3 gr. 0.16 % (N/100).

Quantità di colloide adoperata per ogni prova 2 cm^3

Soluzione coagulante: Denominazione	Soluzione coagulante: Concentrazione	Condizioni di coagulazione
H_2SO_4	N/100	Provoca la coagulazione con 8 a 10 gocce.
Cs_2SO_4	»	Provocano la coagulazione con 3 a 4 gocce.
Rb_2SO_4	»	
K_2SO_4	»	
Na_2SO_4	»	
Li_2SO_4	»	
$Al_2(SO_4)_3$	»	
$Fe_2(SO_4)_3$	»	
$Cr_2(SO_4)_3$	»	
Na_2HPO_4	»	
$H_4Fe(CN)_6$	»	Provocano la coagulazione con una goccia.
KOH	»	
$K_4Fe(CN)_6$	N/1000	Provoca la la coagulazione con 2 a 3 gocce.
KOH	»	La provoca con 1 a 2 gocce.

N. B. — Data la sensibilità nella coagulazione della soluzione colloidale ho creduto opportuno sperimentare con soluzioni N/100 N/200 per gli elettroliti con anioni polivalenti e per KOH, trascurando le N/10, N/20.

Tutte le prove eseguite per la soluzione A. B, C, D, ho rifatte su altre soluzioni: E di concentrazione in Fe_2O_3 gr. 0,46 % e H di concentrazione in Fe_2O_3 gr. 0,829 %, ed ho costantemente riconfermati i medesimi risultati.

Laboratorio di Chimica dell'Istituto Tecnico — Cremona.

Sulla natura della coagulazione e gelatinizzazione dell'acido silicico.

Nota di N. PAPPADÀ.

(Giunta il 23 giugno 1911).

In precedenti miei lavori ed in alcune memorie che pubblico contemporaneamente alla presente illustro in modo assoluto, con largo contributo sperimentale, l'azione coagulante degli elettroliti. Azione per la prima volta da me messa in evidenza ed illustrata col sussidio di un gran numero di esperimenti eseguiti con vero metodo razionale e tutti concordanti tra di loro [1].

Il comportamento degli elettroliti da me determinato si può riassumere nelle seguenti formule:

a) *Per un colloide negativo l'azione coagulante, nella serie dei metalli alcalini, aumenta col crescere del peso atomico del catione e propriamente nel seguente ordine di grandezza:*

$$Cs^{\cdot} > Rb^{\cdot} > K^{\cdot} > NH^{\cdot}_4 > Na^{\cdot} > Li^{\cdot}$$

(*per i colloidi acido silicico, azzurro di Berlino, ferro cianuro di rame, rame, argento, oro, platino*).

O meglio in modo più generale:

a) *La coagulazione in un colloide negativo vien provocata dal catione; e nei cationi monovalenti l'azione coagulante si dispone nel seguente ordine di grandezza*

$$H^{\cdot} > Cs^{\cdot} > Rb^{\cdot} > K^{\cdot} > Na^{\cdot} > Li$$

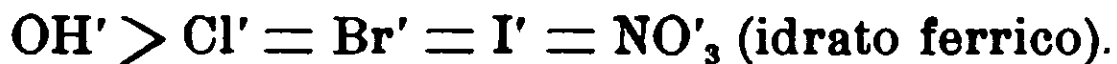
Si fa notare che nel medesimo ordine di grandezza si trovano questi cationi rispetto alla velocità di migrazione nell'elettrolisi e per conseguenza rispetto alla velocità d'idrodiffusione.

b) *L'azione coagulante in un colloide negativo aumenta col crescere della carica elettrica del catione e propriamente nel seguente ordine di grandezza* $M^{\cdot\cdot\cdot} > M^{\cdot\cdot} > M^{\cdot}$.

c) *In un colloide positivo la coagulazione viene provocata principalmente dall'anione. Gli anioni monovalenti* Cl', Br', I', NO'_3 *posseggono la medesima azione coagulante, e molto più grande*

[1] Gazz. Chim. Ital. 1903-904-905-906-907-908-909. Zeit. f. Chem. und Koll. 1909-1910.

*è l'azione dell'*OH' *ione; e però nell'azione coagulante si distribuiscono nel seguente ordine di grandezza:*

$$OH' > Cl' = Br' = I' = NO'_3 \text{ (idrato ferrico)}.$$

d) *L'azione coagulante in un colloide positivo aumenta col crescere della carica elettrica dell'anione e propriamente nel seguente ordine di grandeeza* $A''' > A'' > A'$.

Si fa notare che nel medesimo ordine di grandezza si trovano questi ioni rispetto alla velocità di migrazione nell'elettrolisi e perciò rispetto alla velocità d'idrodiffusione.

In un ultimo mio lavoro (1) sulla gelatinizzazione dell'acido silicico ho studiato la formazione delle gelatine: ed in esso ho distinto il coagulo dalla gelatina: il coagulo è costituito da fiocchetti di acido, che precipitano in seno all'acqua: la gelatina invece è costituita da una massa gelatinosa solida, traslucida, che trattiene in modo speciale tutta l'acqua nella quale l'acido silicico si trovava sospeso. Ho determinato le condizioni nelle quali si formano le gelatine di acido silicico, ho pure fatto conoscere nella medesima nota i diversi stadii per i quali passa la gelatina, ed ho fissato il metodo esatto per determinare il momento nel quale la gelatina ha raggiunto l'ultimo stadio di formazione (massa solida traslucida con le curvature del menisco non alterabili).

E considerando l'acido silicico costituito da piccole membranelle sospese, a struttura capillare e non permeabili agli ioni diffondentesi; e coll'aiuto di un gran numero di esperimenti ho potuto affermare che la spinta dell'acqua nei vasi capillari, ossia nelle micelle dell'acido è determinata dalle differenze di pressione osmotiche che si originano intorno ai grani colloidali per effetto dell'idrodiffussione dell'elettrolita nella soluzione colloidale. Questo mio concetto sulla formazione delle gelatine dell'acido silicico, credo, sia molto importante e ribadisce e si armonizza coll'ipotesi da me formulata sulla natura della coagulazione. E prima che io, nella presente nota, esponga altre mie osservazioni sperimentali, che rischiarano maggiormente di viva luce le mie ipotesi sulla coagulazione e sulla gelatinizzazione, credo opportuno esporre alcune osservazioni ultramicroscopiche di altri autori sui movimenti dei grani colloidali e sulla costituzione del coagulo. Se si esami-

(1) Zeit f. Chem. und Koll. 1910.

nano all'ultramicroscopio i fiocchi costituenti un coagulo si distinguono un gran numero di punti brillanti serrati gli uni contro gli altri. Ciò ci fa ideare che il coagulo e le gelatine sono costituiti da particelle colloidali avvicinate tra di loro, formando un insieme unico. Per convincersi maggiormente di questo basta seguire attentamente la coagulazione nel tempo in cui essa avviene. Il fenomeno si presenta nettamente negli idrosoli del Bredig e specie nell'argento colloidale. L'esperimento dimostra che per l'introduzione di un elettrolita il liquido colloidale profondamente va modificandosi, ed in luogo dei punti brillanti isolati ed assolutamente indipendenti si formano aggruppamenti, e si può anche fissare bene il momento in cui una particella colloidale di determinato colore, si fissa su un aggruppamento. Il liquido colloidale invece è costituito da grani non collegati tra di loro, separati da distanze microscopiche ed animati indipendentemente da movimenti browniani. Le osservazioni ultramicroscopiche prima, durante, e dopo la coagulazione di un liquido colloidale sono di grande importanza per la presente memoria e sono in accordo colla mia ipotesi sulla coagulazione di natura segnatamente fisica.

Hardy e et Mayer (1904) [1] riescono a coagulare alcuni colloidi per mezzo dei raggi α e β del radium, determinando così il segno positivo o negativo delle particelle colloidali.

Perrin [2] fa conoscere che gli acidi coagulano facilmente i colloidi negativi e che le basi coagulano i colloidi positivi, ed attribuisce l'attività coagulante per gli uni all' $H^{\cdot}$ ione e per gli altri all' OH' ione. Se si esaminano i sali si trova che la coagulazione è sempre determinata dal ione di segno contrario a quello del colloide e che gli ioni monovalenti hanno minor potere coagulante degli ioni bivalenti. L'azotato di potassio ha minor potere coagulante dell'azotato di bario. Le esperienze del Perrin dicono molto poco e non fissano l'azione coagulante degli ioni in ciascuna serie di elementi e perciò non sono tali da formare nella nostra mente un concetto esatto sulla natura della coagulazione. Prima (1903-1904) e contemporaneamente (1905-1906) all'importantissima nota del Perrin. io avevo pubblicato dati di gran valore sperimen-

[1] C. R. Soc. Biol. 13 février 1904 - 2 juillet 1904.
[2] Journ. de Chim. phys. 1905.

tale e da essere presi in gran considerazione. Nel suo lavoro il Perrin enuncia una regola: la presenza del ione H· rende maggiormente stabili i colloidi positivi, la presenza del ione OH' invece rende più stabili i colloidi negativi. Prima del Perrin e nei lavori sulla coagulazione dell'acido silicico (1903-1904-1905) io ho fatto conoscere che a stabilizzare lo stato colloidale contribuiscono alcuni ioni speciali. Però la regola tanto importante e che ha condotto il Perrin alla sua teoria dello stato elettrico dei colloidi non è sempre vera; l'acido silicico prototipo di tutti i colloidi negativi è stabilizzato invece dall' H· ione, l'argento l'oro e il platino anch'essi colloidi negativi sono stabilizzati dall' OH· ione. (Vedi lavori N. Pappadà. Gazz. chim. ital.).

« Non è ardito pensare, io dico, che gli ioni si diffondino libera-
« mente negli spazii microscopici esistenti fra le particelle colloidali,
« mentre altri urtino contro i grani colloidali impermeabili o semi-
« permeabili, nel caso che un colloide è messo in contatto con un
« elettrolita. Gli urti avranno per effetto di modificare i movi-
« menti browniani della particella colloidale, ed infatti l'ultra mi-
« croscopio ci rivela che il grano colloidale, in contatto con l'elet-
« trolita, man mano perde le sue vibrazioni irregolari, ossia i suoi
« movimenti browniani e la particella colloidale si troverà perciò
« nelle condizioni per assumere un nuovo stato di equilibrio, e
« neutralizzerà la sua carica elettrica col ione di carica opposta
« mentre la carica elettrica dell'acqua micellare rimetterà nelle
« condizioni primitive il ione che ha provocata la coagulazione ».

Ora mi domando: « il grano colloidale, dopo aver neutraliz-
« zato il doppio strato elettrico, può riprendere lo stato colloidale pri-
« mitivo, oppure è costretto immediatamente, o in un tempo molto
« breve a precipitare in seno all'acqua? » A questa domanda si può rispondere, mettendo a confronto il modo di coagulazione dell'acido silicico, con quello dell'azzurro di Berlino, del ferro cianuro di rame, e dei metalli colloidali.

L'acido silicido coagula dopo un tempo più o meno lungo e la velocità di coagulazione dei cationi si desume dal tempo che impiegano nel provocare la coagulazione. (Vedi miei lavori).

L'azzurro di Berlino, il ferro cianuro di rame e i metalli colloidali precipitano quasi istantaneamente e per determinare l'azione coagulante dei cationi bisogna determinare il limite minimo della

massa attiva di ciascun elettrolita occorrente per provocare il fenomeno. (Vedi miei lavori).

Io ammetto che i grani di acido silicico non precipitano immediatamente, perchè in tempi successivi alle neutralizzazioni delle cariche elettriche devono succedere rieletrizzazioni, e fino a quando le condizioni del liquido circostante e dei grani siano talmente modificate da non permettere più lo stato colloidale. Le membranelle di acido silicico, costituite da vasi capillari, sono sospese nell'acqua sotto forma di soluzione colloidale, perchè fra le superficii dei vasi capillari e l'acqua, per contatto, si stabilisce il doppio strato elettrico. Per l'urto dei ioni che si diffondono nella soluzione colloidale, la membranella se impermeabile è scossa nel suo stato di equilibrio, e tende ad assumerne un altro neutralizzando la propria carica col ione di segno opposto. Questo ione riprende lo stato primitivo perchè l'acqua cede la sua carica compensatrice. Le membranelle però così diseletrizzate sono in condizione da assumere istantaneamente di nuovo lo stato elettrico colloidale per la spinta di nuova acqua nei vasi capillari. E questo avviene perchè intorno alle membranelle semipermeabili deve variare continuamente la concentrazione dell'elettrolita.

Il fenomeno deve contiauare; ed infatti l'acqua s'introduce nel colloide non istantaneamente ma in tempi successivi. Ed io ho constatato che le gelatine di acido silicico passano per diversi stati di consistenza in rapporto al tempo, e per effetto dell'acqua più o meno introdotta nei capillari. Il tempo della gelatinizzazione deve necessariamente, se il fenomeno è dovuto all'idrodiffusione, essere minore per i cationi con velocità di idrodiffusione maggiore. Ed infatti, in un mio precedente lavoro sulle gelatine dell'acido silicico, dimostro ciò con dati sperimentali: il $Cs^{\cdot}$, provoca la gelatinizzazione in tempo minore del $Rb^{\cdot}$; il $Rb^{\cdot}$ in tempo minore del $K^{\cdot}$; il $K^{\cdot}$ in tempo minore del $Na^{\cdot}$; ed il $Na^{\cdot}$, in tempo minore del $Li^{\cdot}$.

I cationi però, se influiscono sulla velocità di gelatinizzazione, non egualmente influiscono sulla spinta dell'acqua nel vasi capillari, o come altri dicono sui maggiore o minore assorbimento del colloide. L'entrata dell'acqua nei vasi capillari è funzione delle pressioni osmodiche degli elettroliti e la quantità d'acqua assor-

bita è la stessa per soluzioni isotoniche (¹). Io ho osservato che le soluzioni $\frac{N}{10}$ di LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl determinano il medesimo assorbimento o meglio provocano rispettivamente l'entrata nei vasi capillari di uguali quantità di acqua.

Fissato questo concetto. si tratta ora di determinare se il fenomeno della gelatinizzazione è provocato dalla semplice pressione osmatica, o meglio si tratta di dimostrare se l'entrata dell'acqua può avvenire anche quando i vasi capillari sono dotati del doppio stato elettrico, o se l'entrata dell'acqua avvenga dopo la neutralizzazione di esso.

I miei esperimenti N. VI dimostrano che la gelatinizzazione non è provocata da soluzioni di corpi organici non dissociati, e per qualsiasi concentrazione (saccarosio, lattosio, glucosio, alcool etilico) tanto nel caso che la soluzione del cristalloide si mescoli uniformemente colla soluzione colloidale, e tanto nel caso che, per conveniente disposizione sperimentale. le molecole dei corpi organici si lascino lentamente diffondere nella soluzione colloidale per la nota proprietà dei movimenti d'idrodiffusione. Questi esperimenti ci dicono che, se noi ammettiamo che l'entrata dell'acqua nei vasi capillari del colloide è provocata dalle differenze di pressioni osmotiche, che si stabiliscono intorno alle membranelle colloidali: essa però è impedita dal doppio strato elettrico dei vasi capillari, e può avvenire nel solo caso che vengano neutralizzate le due cariche elettriche di segno opposto. « Le molecole dei corpi organici non « dissociate non possono determinare alcuna neutralizzazione di « cariche elettriche e perciò non trasformano il colloide in gela- « tina.

« Gli esperimenti invece N. V, VII, VIII fanno ammettere che « la spinta dell'acqua nell'acido silicico viene provocata dalle dif- « ferenze di pressione osmotica che si determinano intorno alle « membranelle colloidali, e fissano inoltre per l'entrata di nuova « acqua avviene nei vasi capillari della membranella solo quando « la carica elettrica colloidale è stata neutralizzata dal catione, che « si diffonde ». Una volta entrata l'acqua si « ripristina il doppio strato elettrico » per l'azione di contatto fra la superficie del vaso

(¹) N. Pappadà e C. Sadowski, Zeit. f Chem. und Koll., 1910.

capillare e l'acqua. Questa, per la maggior parte, resta nel capillare e viene ad aumentare la cosidetta acqua micellare di Bemmelen, perchè, per effetto della diffusione libera fra gli spazi microscopici esistenti fra le membranelle colloidali, vengono momentaneamente a cadere o ad attenuarsi le differenze di concentrazione. Il processo continua, perchè le membranelle semipermeabili trattengono sempre qua e là un certo numero di ioni, ed impediscono che si stabilisca subito la medesima concentrazione in tutta la massa liquida. Il processo continuerà fino a quando nei vasi capillari è penetrata la massima quantità d'acqua che possano contenere. « Se l'acqua nella quale il colloide si trovava in solu-« zione è molta (soluzioni diluite grm. 0.6 °/₀ SiO_2) l'acido silicico « precipita, perchè non può più riassumere lo stato elettrico, anche « per il fatto che l'elettro ita man mano assume la medesima con-« centrazione in tutti i punti dei liquido.; e se l'acqua è poca (so-« luzione concentrata grm. 6.00 °/₀ SiO_2) il colloide si rapprende « in gelatina ».

Negli esperimenti N. V, VII, VIII, gli elettroliti si fanno cautamente scivolare lungo la parete della provetta e si fanno perciò raccogliere in fondo per la maggiore loro densità rispetto a quella della soluzione colloidale. Essi si diffondono lentamente dal basso in alto per la nota proprietà dell'idrediffusione. La gelatinizzazione, data la mia disposizione sperimentale, avverrà dal basso in alto, perchè gli strati più bassi dell'acido silicico si troveranno investiti per i primi dai ioni e dalle molecole in movimenti di diffusione, e perchè, una volta neutralizzato il loro doppio strato elettrico, essi strati di colloide si troveranno fra lamine di soluzioni le cui differenze di concentrazione e quindi di pressioni osmotiche sono molto grandi. Ai primi strati succedono gli altri, e lo strato più alto, di qualche centimetro cubico, come dimostrano gli esperimenti, permane allo stato liquido, ed è composto quasi esclusivamente di elettrolita diffuso e con concentrazione di poco inferiore a quella che realmente dovrebbe essere.

Gli esperimenti invece N. I. II, III, IV dimostrano che la gelatinizzazione vien provocata uniformemente in tutti i punti della massa quando si mescola, agitando nel momento del contatto, l'elettrolita con la soluzione colloidale.

Gli esperimenti N. I, II, III, IV dimostrano inoltre che la gelatinizzazione è provocata con soluzioni $N/_{10}$ nel medesimo modo che si provoca con soluzioni N del medesimo elettrolita, « perchè l'entrata dell'acqua nei vasi capillari non è istantanea ed « avviene in tempi successivi [1] ». E siccome l'acqua è spinta nel colloide dalla pressione osmotica è naturale che la soluzione N provochi la gelatinizzazione in « tempo minore » della soluzione $N/_{10}$ e questa in « tempo minore » della soluzione $N/_{100}$ del medesimo elettrolita.

« Gli esperimenti N. IX, XI, XIII dimostrano come possa in« fluire nella gelatinizzazione un corpo organico non dissociato « nel solo caso che si trovi in presenza di un elettrolita ».

Negli esperimenti N. X, XII, XIV 2 cm.³ di soluzione di saccarosio di 30 gr. $^0/_0$ sono stati, per agitazione, prima dell'aggiunta dell'elettrolita, uniformemente distribuiti in cinque centimetri cubici di soluzione colloidale di acido silicico grm. 6 $^0/_0$ in SiO_2; alla mescolanza uniforme è poi stato aggiunto l'elettrolita e il tutto è stato fortemente agitato nel momento del contatto. La gelatinizzazione avviene in tutti i punti della mescolanza, e il corpo organico non dissociato non addimostra influenza apprezzabile nel tempo di gelatinizzazione. Ed infatti negli esperimenti N. X, XII, XIV il tempo di gelatinizzazione è pressochè uguale a quello degli esperimenti N. XV, XVI in cui i due cm.³ di saccarosio sono stati sostituiti con due cm.³ di solvente puro.

Se si da un'altra disposizione a questi ultimi esperimenti metteremo in rilievo come anche le molecole non dissociate influiscono sull'entrata dell'acqua nei vasi capillari quando sono presenti i cationi di un elettrolita che neutralizzano il doppio strato elettrico del colloide.

Negli esperimenti N. IX, XI, XIII i'elettrolista è stato distribuito nella soluzione colloidale agitando fortemente nel momento del contatto; alla mescolanza si aggiunge cautamente e lungo le pareti della provetta una soluzione concentrata di saccarosio grm. 30 $^0/_0$.

Per la maggiore densità questa soluzione si raccoglie sul fondo, e poi le molecole $C_{12}H_{22}O_{11}$ lentamente si diffonderanno nella massa

[1] Secondo ammette la mia ipotesi sulla gelatinizzazione.

liquida sovrastante. Nel caso che l'idrodiffusione del saccarosio non influisca nella gelatinizzazione noi ci dovremmo aspettare che la soluzione sovrastante di colloide ed elettrolita gelatinizzi uniformemente nella sua massa, invece ho osservato che la gelatinizzazione vien provocata in tempi successivi, dal basso in alto e l'ultimo strato superiore resta allo stato liquido ed è composto quasi esclusivamente di elettrolita e saccarosio diffuso. Questo risultato è della massima importanza se lo si mette in relazione con tutti gli altri miei esperimenti dei quali ho fatto menzione. Mette in evidenza che la gelatinizzazione è originata dalle differenze di pressione osmotiche che si determinano intorno alle particelle colloidali semipermeabili. La gelatinizzazione, come dimostrano gli esperimenti N. IX, XI, XIII. VI non viene provocata da un cristalloide non dissociato non perchè le sue soluzioni non determinino, in presenza di una membrana semipermeabile pressione osmotica, ma perchè l'entrata dell'acqua nei capillari è impedita dal doppio strato elettrico. E mette inoltre in evidenza (e questo è il clou del mio lavoro) che se il doppio strato elettrico vien neutralizzato dalla presenza di un elettolita, l'idrodiffusione in seno al colloide delle molecole del saccarosio influisce grandemente sulla spinta dell'acqua nei capillari. Ed infatti con la disposizione degli esperimenti N. IX, XI, XIII negli strati più bassi dell'acido silicico, intorno alle membranelle semipermeabili diselettrizzate dal catione dell'elettrolita, si determinano grandi differenze di concentrazione del saccarosio; per effetto di queste differenze di concentrazione l'acqua penetrerà nell'interno dei capillari. Il fenomeno continua, e i succennati esperimenti fanno osservare che i primi strati della soluzione colloidale che si trasformano in gelatina sono quelli che si trovano in immediato contatto del saccarosio; man mano succedono gli altri. « E perciò noi non possiamo, con tali risultati sperimentali, « escludere l'influenza delle molecole del saccarosio; e questa in- « fluenza non può essere causata da altro che dalla pressione osmo- « tica, che il saccarosio determina sulle membranelle semipermea- « bili dell'acido silicico ».

Il mio concetto sulla gelatinizzazione dell'acido silicico è ancora luminosamente illustrato da altri dati sperimentali. L'acido silicico, colloide negativo, è precipitato dall'idrato ferrico colloide positivo, come questo alla sua volta vien precipitato dall'acido si-

licico. Invece l'azzurro di Berlino, il ferro cianuro di rame, l'argento, l'oro, e il platino, colloidi pur essi negativi, non provocano alcuna precipitazione scambievole quando sono messi a contatto con soluzioni di acido silicico, e per qualsiasi concentrazione degli uni e dell'altro colloide. Il precipitato che si forma, per il contatto dell'idrato ferrico e dell'acido silicico, non è un composto chimico, si forma senza nessuna variazione termica, e risulta da particelle di acido silicico distinte dalle particelle dell'idrato ferrico. La precipitazione perciò è dovuta al fenomeno di coagulazione: le particelle colloidali di segno contrario neutralizzano le proprie cariche quando si trovano in contatto. Il fenomeno deve essere analogo alla coagulazione che avviene in presenza dei ioni, differisce soltanto in questo: che nè il colloide positivo, nè il negativo hanno la proprietà di ritornare allo stato colloidale primitivo, come fa il ione neutralizzante e nel modo detto avanti. Le particelle colloidali sono dotate di movimenti browniani e si diffondono lentamente. Le soluzioni colloidali di idrato ferrico e di acido silicico messe a contatto si diffonderanno tutte e due lentamente nella massa liquida Le particelle di idrato ferrico urteranno contro quelle di acido silicico, perchè queste non sono impermeabili ad esse e viceversa. Per effetto di questi urti si modificherà lo stato cinetico delle particelle colloidali (movimenti browniani) le quali tenderanno ad assumere un'altro stato di equilibrio e neutralizzeranno perciò le loro cariche elettriche di segno opposto. Ho eseguito un gran numero di esperimenti mettendo a contatto soluzioni concentrate di acido silicico grm. 5 % 6,5 %; 7 % di SiO_2 con soluzioni concentrate di idrato ferrico grm. 4 %; 5 %; 10 % di $fe_2 O_3$ e sempre ho ottenuto risultati di coagulazione dell'acido silicico e dell'idrato ferrico e mai gelatinizzazione, per qualsiasi proporzione dei due colloidi. « Cioè l'idrato « ferrico mentre è capace di provocare la neutralizzazione del doppio « strato elettrico dell'acido silicico, non influisce sull'assorbimento « dell'acqua; o meglio non provoca la spinta dell'acqua nell'interno « dei vasi capillari dell'acido. Questa proprietà è esclusiva degli elet- « troliti », ed anche di cristalloidi « con molecole non dissociate » perchè le loro soluzioni determinano sulle membrane semipermeabili pressioni osmotiche proporzionali alle concentrazioni. Le soluzioni colloidali determinano debolissime pressioni osmotiche anche per fortissime concentrazioni, « e perciò l'idrato ferrico per qualsiasi

« concentrazione non può determinare mai la gelatinizzazione del-
« l'acido si« licico ».

La coagulazione fra colloidi costituisce uno speciale mio studio sperimentale ohe fra non molto renderò noto. Nella presente memoria riporto alcuni dati sperimentali importantissimi riguardanti la coagulazione fra l'acido silicico e l'idrato ferrico. Io ho osservato che se ad una quantità rilevante di soluzione diluita di acido silicico oppure a soluzioni concentrate si aggiunge una piccola quantità di idrato ferrico, mentre precipita e sedimenta tutto questo colloide, l'altro in eccesso resta nella sua maggior parte in soluzione colloidale, che si può separare dal precipitato per filtrazione. Avviene il contrario se si opera su grandi quantità d'idrato ferrico e piccole di acido silicico. Le soluzioni colloidali separate per filtrazione dai rispettivi coaguli conservano il proprio stato elettrico; l'acido silicico in eccesso resta sempre colloide negativo e l'idrato ferrico anch'esso in eccesso, per gli altri esperimenti, resta sempre colloide positivo (Vedi tabella I).

Fissato così con prove qualitative che la precipitazione completa dei due colloidi non avviene in tutte le proporzioni, ho rivolto le mie indagini alle ricerche quantitative. Le soluzioni che meglio si prestano per fissare il rapporto quantitativo sono quelle a concentrazioni molto diluite $^N/_{100}$ in $Si\,O_2$ e $^N/_{100}$ in $Fe_2\,O_3$. Le soluzioni sono state preparate col metodo del Graham e sottoposte a dialisi per oltre sei mesi per ottenerle esenti da cristalloidi. Sottoposte all'analisi chimica non accusano nè l'una, nè l'altra presenza di cloro. E' facile seguire la precipitazione quantitativa dell'idrato ferrico, perchè la soluzione è colorata. Le due soluzioni $^N/_{100}$ di segno contrario si mettono a contatto in una provetta, si agita per agevolare l'idroffusione, è poi si osserva se la precipitazione dei due colloidi è quantitativa. Se il rapporto in volumi è di 6 cm^3 di soluzione $^N/_{100}$ di acido silicico [grm. 0.06 $^0/_0$ di $Si\,O_2$] e 4 cm^3 di soluzione $^N/_{100}$ d'idrato ferrico [grm. 0,16 $^0/_0$ di $Fe_2\,O_3$], o meglio 12 cm^3 di soluzione $^N/_{100}$ di acido silicico e 8 cm^3 di soluzione $^N/_{100}$ d'idrato ferrico, la precipitazione è quantitativa per l'uno e per l'altro colloide, e la sedimentazione completa avviene prima delle 24 ore (Vedi tabella II). Il liquido sovrastante ad ogni prova eseguita nelle proporzioni anzidette è incoloro e non accusa presenza di tracce sensibili di ferro, come pure il liquido sovrastante decantato ed

evaporato a secco non lascia residuo apprezzabile di anidride silicica: 100 cm^3 di liquido sovrastante al coagulo, evaporati a secco non lasciano residuo apprezzabile di $Si O_2$. Se invece si mantiene costante la quantità di acido silicico (12 cm^3) e per ciascuna prova si aumenta gradatamente la quantità di idrato ferrico come risulta dalla tabella III 9 cm^3; 10 cm^3; 12 cm^3; 16 cm^3; 20 cm^3: si osserva che la precipitazione dell'idrato ferrico è parziale e che il liquido sovrastante al coagulo di acido silicico e idrato ferrico è colorato in rosso mattone, sempre più carico quanto più elevata è la quantità di ferro impiegata in eccesso. Il liquido sovrastante al precipitato di questi esperimenti si mantiene colorato in rosso mattone per molto tempo, perchè l'idrato ferrico in eccesso si trova ancora sotto forma di soluzione colloidale; e solo per qualche prova e specie per quelle in cui l'eccesso del ferro colloidale è in minore quantità, si ha sedimentazione anche della parte in eccesso, però la precipitazione è lenta, da non paragonarsi alla prima sedimentazione, ed in ogni caso avviene dopo molti giorni, mai nelle 24 ore. Se al contrario si mantiene costante la quantità dell'idrato ferrico (8 cm^3) e si aumenta in ciascuna prova la quantità di acido silicico il liquido sovrastante è incoloro, e decantato ed evaporato a secco lascia un residuo di anidride silicica tanto maggiore quanto più abbondante è la soluzione di acido silicico adoperata in eccesso.

Con questi risultati si può affermare che: « la coagulazione fra « l'idrato ferrico e l'acido silicico avviene in rapporti quantitativi « proporzionali alle rispettive valenze del silicio e del ferro.

O meglio siccome la coagulazione avviene per effetto della neutralizzazione delle rispettive cariche elettriche opposte dei due colloidi:

« Le cariche elettriche dei due colloidi acido silicico e idrato « ferrico in eguali quantità di soluzioni equimolecolari ($Si O_2$; Fe_2O_3) « stanno tra loro come le rispettive valenze del silicio e del ferro ».

Esperienza fra 2 cm^3 di soluz. N di CsCl e 5 cm^3 di SiO_2 6 %. mescolati uniformemnte.

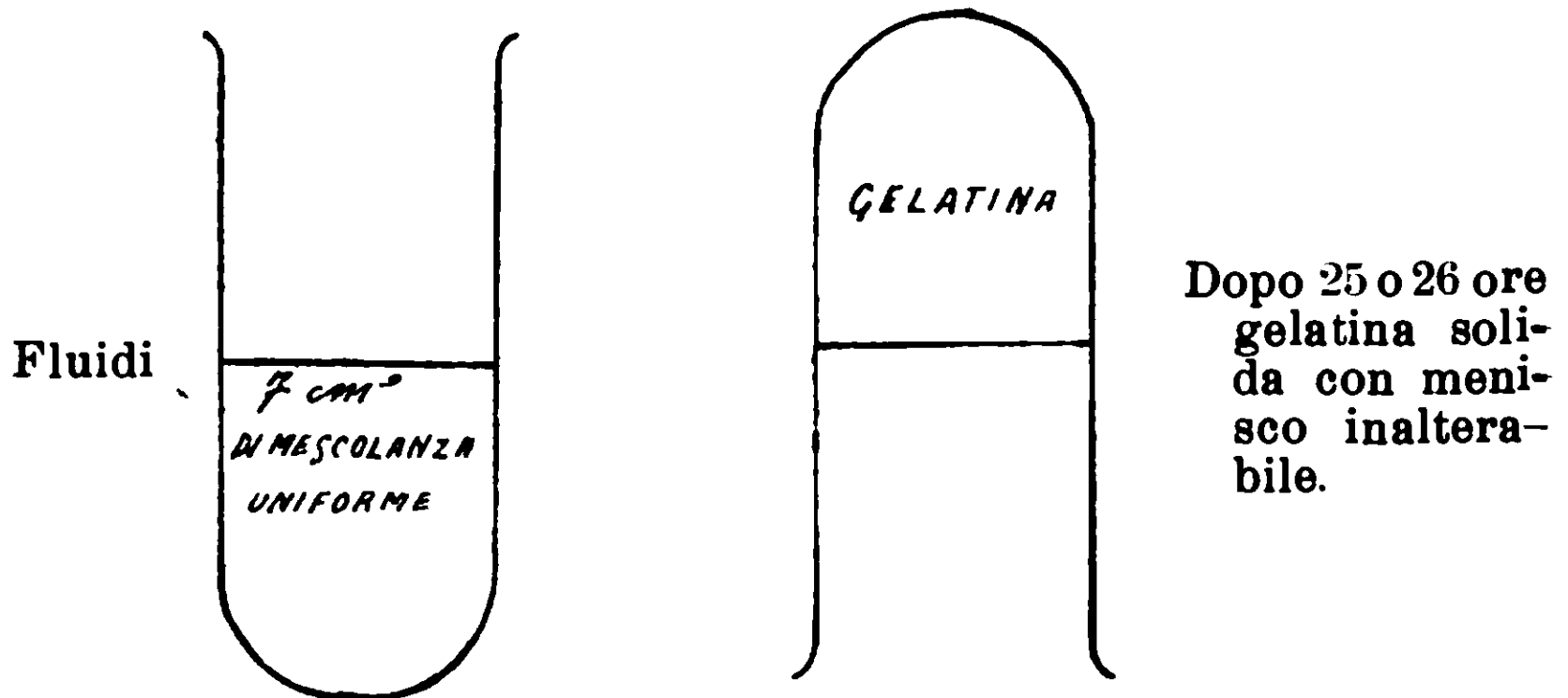
I.

La mescolanza per effetto dell'idrodiffusione assume in tempi successivi in tutti i punti della sua massa consistenza gelatinosa.

Fluidi

7 cm^3 di mescolanza uniforme

Gelatina

Dopo 25 o 26 ore gelatina solida con menisco inalterabile.

I risultati sono confermati da altre prove.

Esperienze fra 2 cm^3 di CsCl N/10 e 5 cm^3 di SiO_2 6 %.

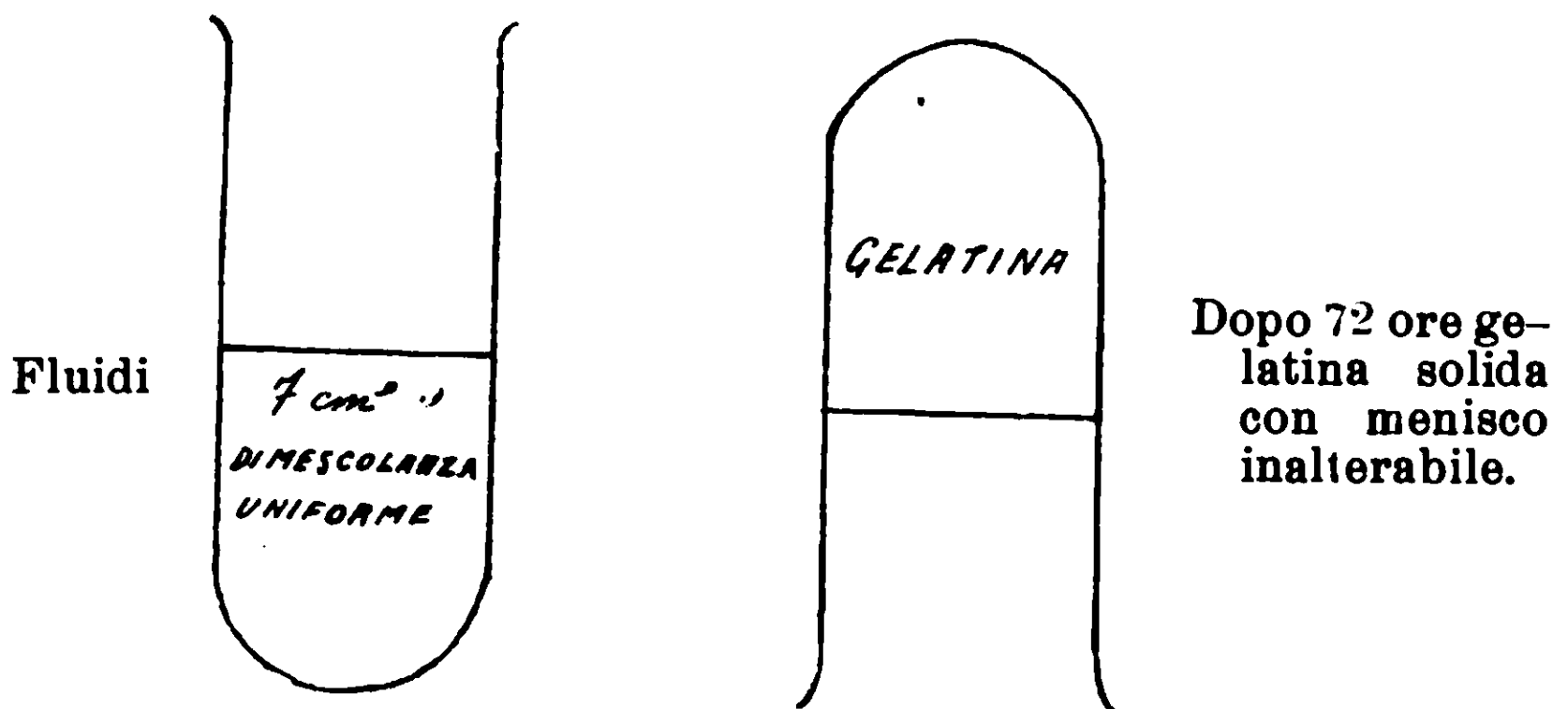
II.

La mescolanza per effetto dell'idrodiffusione assume in tutti i punti della massa, in tempi successivi, consistenza gelatinosa.

Fluidi

7 cm^3 di mescolanza uniforme

Gelatina

Dopo 72 ore gelatina solida con menisco inalterabile.

I risultati sono confermati da altre prove.

Con soluzione N/100 CsCl 2 cm^3 e 5 cm^3 di SiO_2 6 %, mescolati uniformemente, si ottiene gelatina con menisco inalterabile, dopo 288 ore.

Esperimenti fra 2 cm^3 di LiCl normale e 5 cm^3 di SiO_2 6 %.

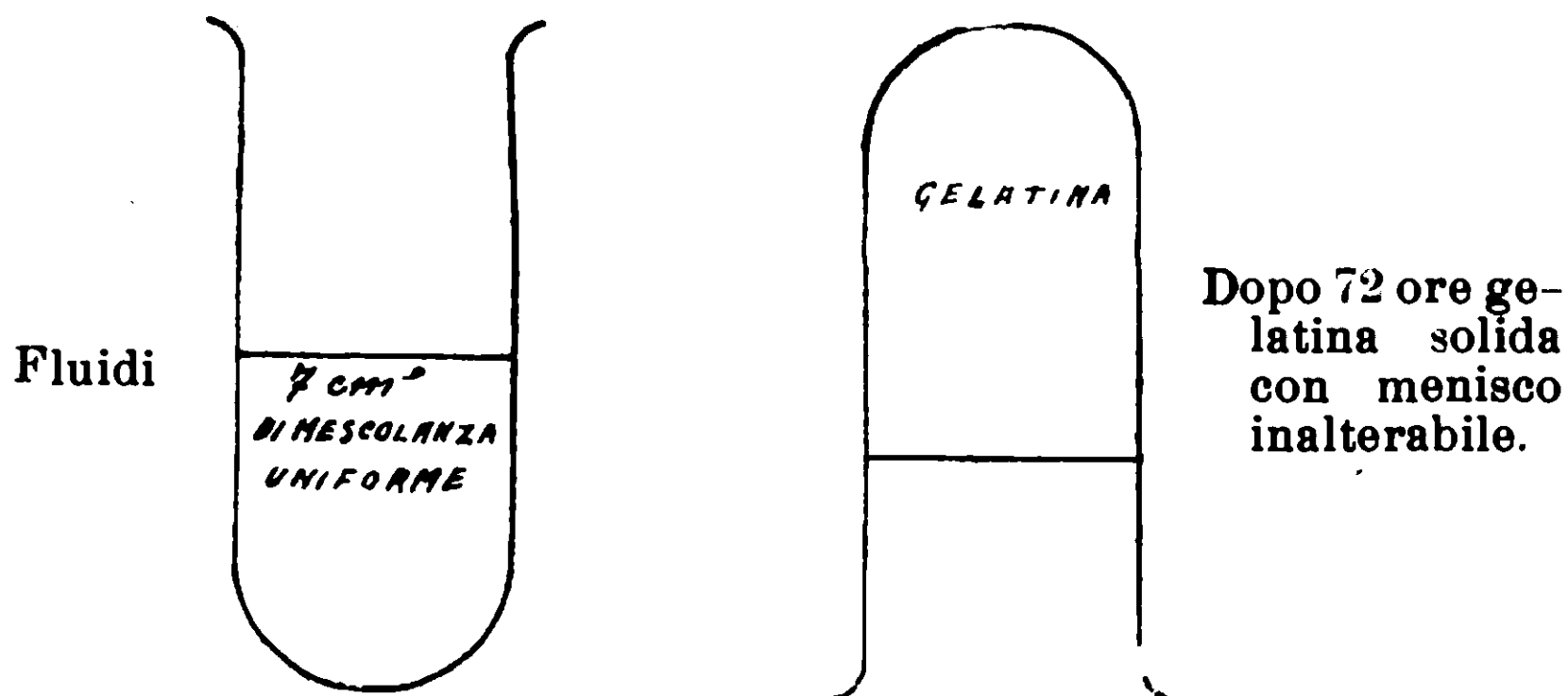
III.

La mescolanza per effetto dell'idrodiffusione assume in tempi successivi in tutti i punti della sua massa consistenza gelatinosa.

Fluidi

7 cm^3 DI MESCOLANZA UNIFORME

GELATINA

Dopo 72 ore gelatina solida con menisco inalterabile.

I risultati sono confermati da molte prove.

Esperimenti fra 2 cm^3 di LiCl N/10 e 5 cm^3 di SiO_2 6 % mescolati uniformemente.

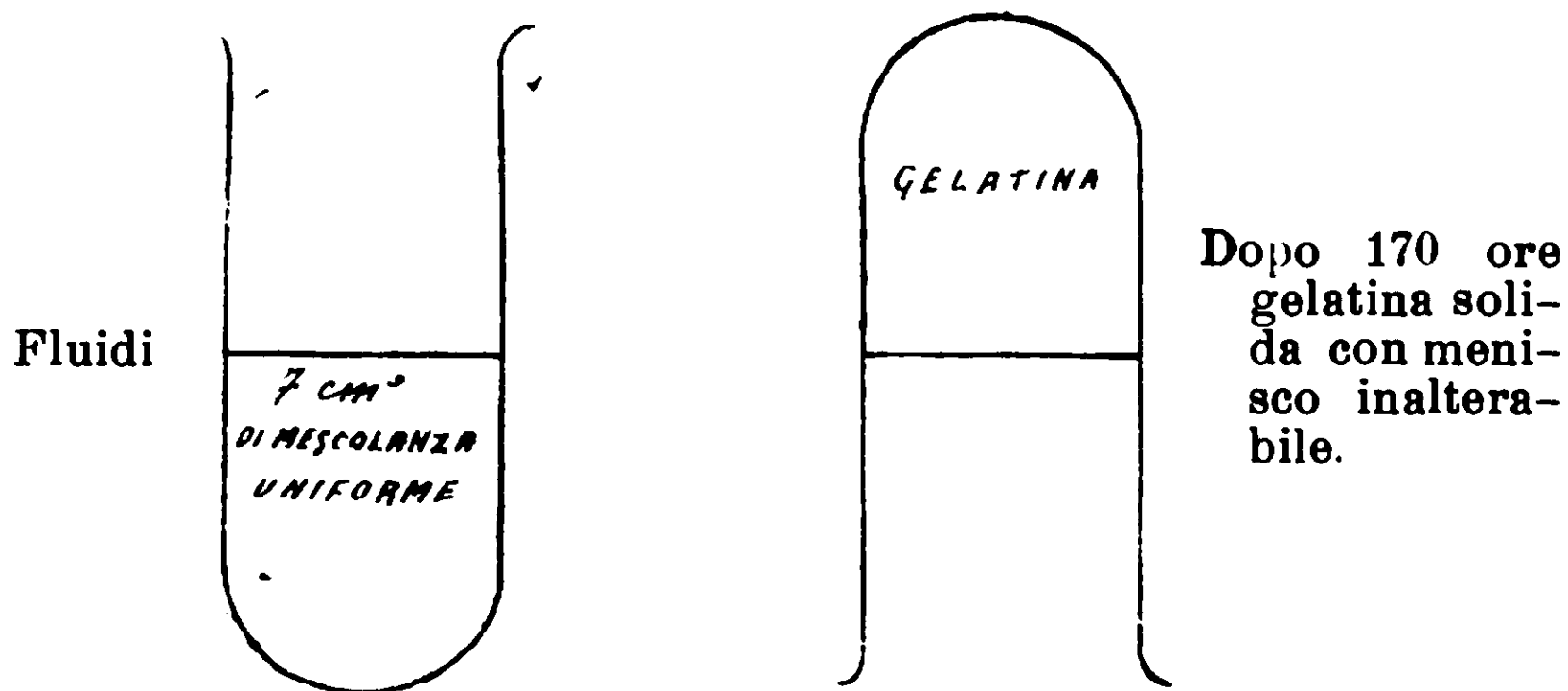
IV.

La mescolanza per effetto dell'idrodiffusione assume in tempi successivi in tutti i punti della sua massa consistenza gelatinosa.

Fluidi

7 cm^3 DI MESCOLANZA UNIFORME

GELATINA

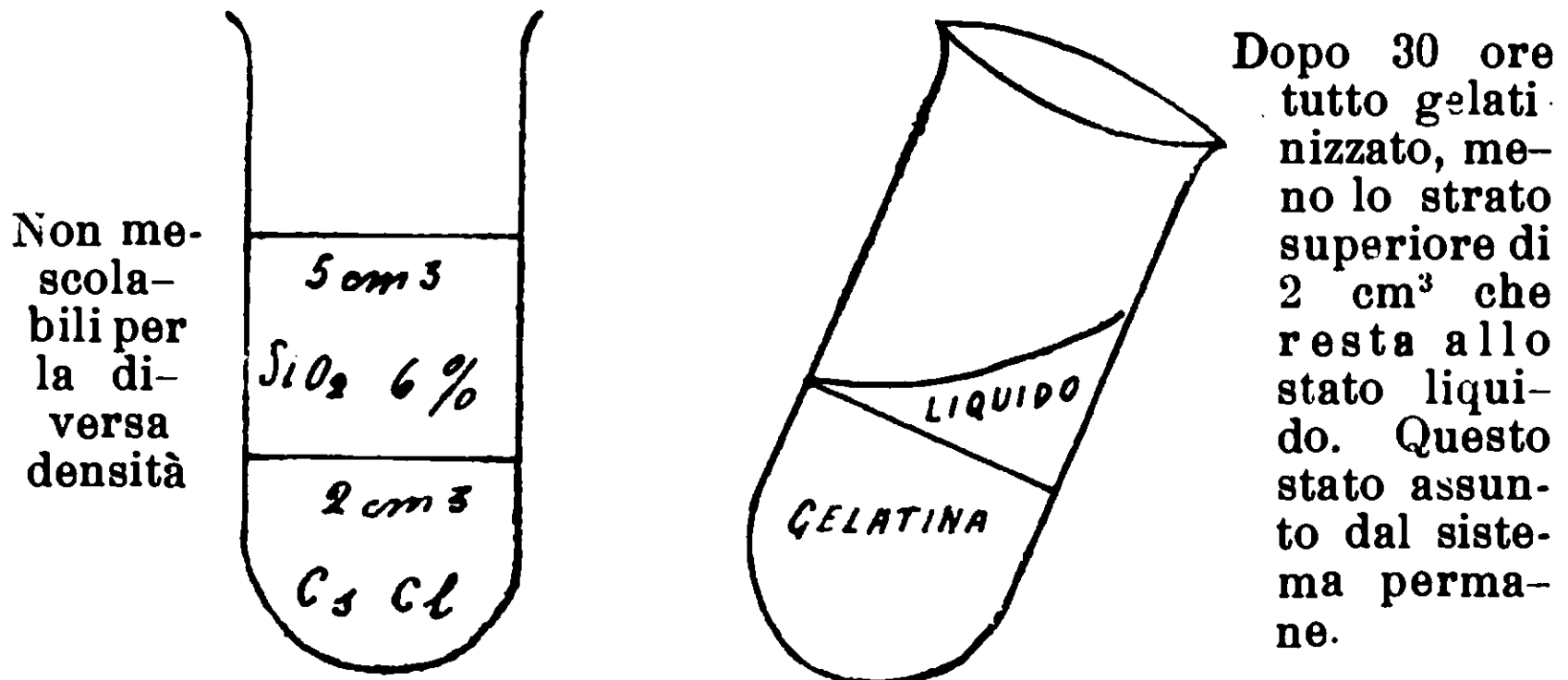
Dopo 170 ore gelatina solida con menisco inalterabile.

I risultati sono confermati da molte prove.

Esperienza fra 2 cm^3 CsCl normale e 5 cm^3 di SiO_2 6 %.

V.

Il colloide per effetto dell'idrodiffusione, assume dal basso in alto in tempi successivi consistenza gelatinosa.

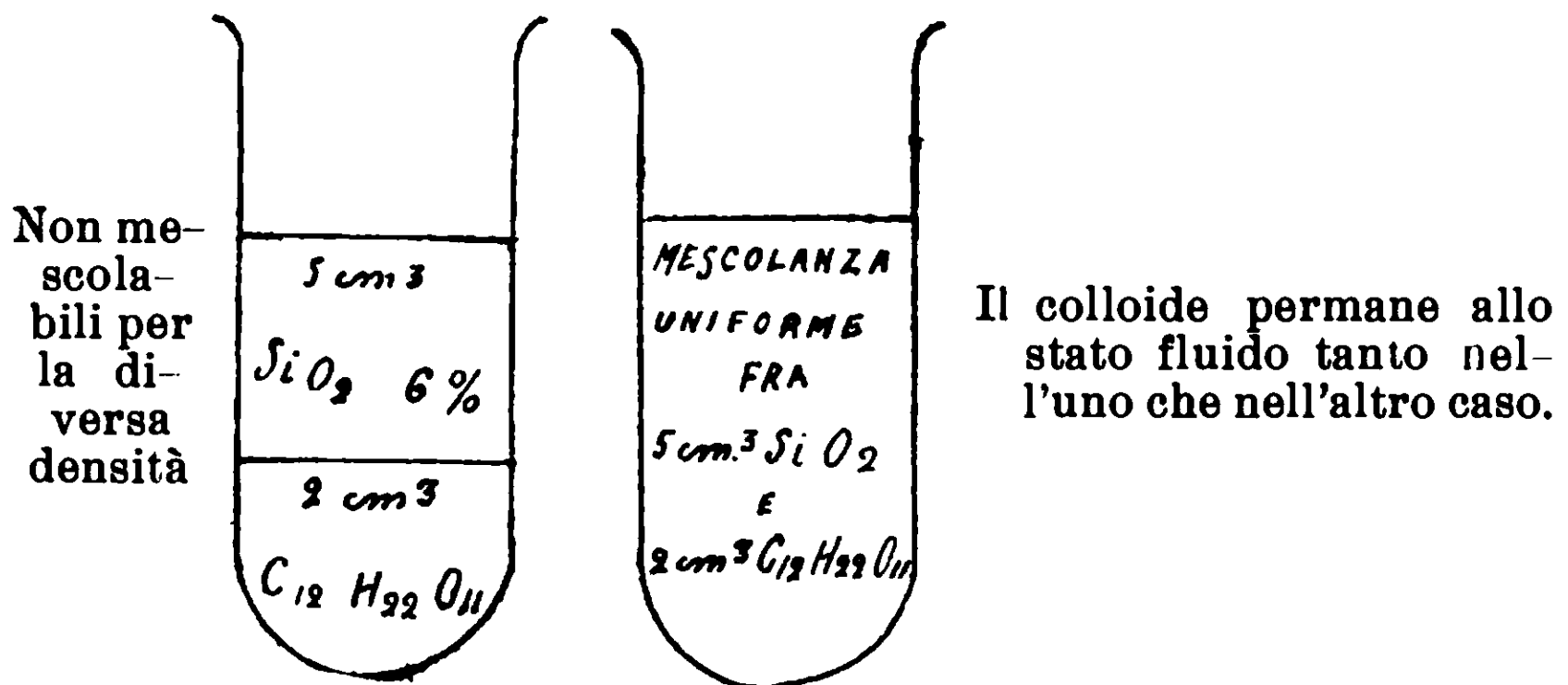
Non mescolabili per la diversa densità

Dopo 30 ore tutto gelatinizzato, meno lo strato superiore di 2 cm^3 che resta allo stato liquido. Questo stato assunto dal sistema permane.

I risultati sono confermati da molte prove.

Esperienza fra 2 cm^3 di saccarosio 30 % e 5 cm^3 di SiO_2 6 %.

VI.

Non mescolabili per la diversa densità

Il colloide permane allo stato fluido tanto nell'uno che nell'altro caso.

I risultati sono confermati da molte prove.

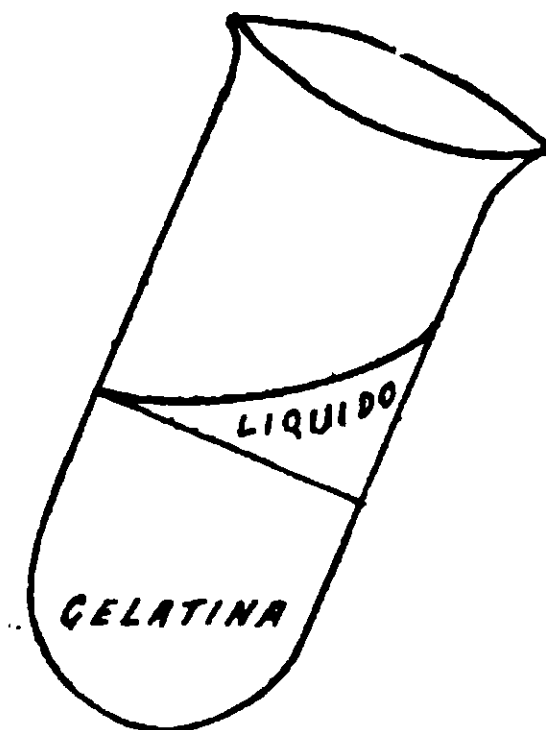
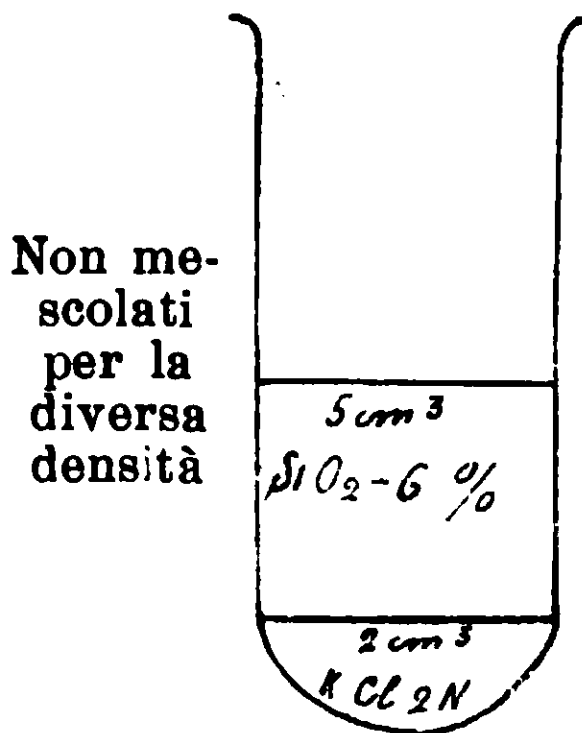
I medesimi risultati si ottengono con soluzioni concentrate di alcool etilico, lattosio e glucosio.

Esperienza con KCl doppio-normale e SiO_2 6 %.

VII.

Il colloide, per effetto dell'idrodiffusione, assume dal basso in alto in tempi successivi consistenza gelatinosa.

Non mescolati per la diversa densità

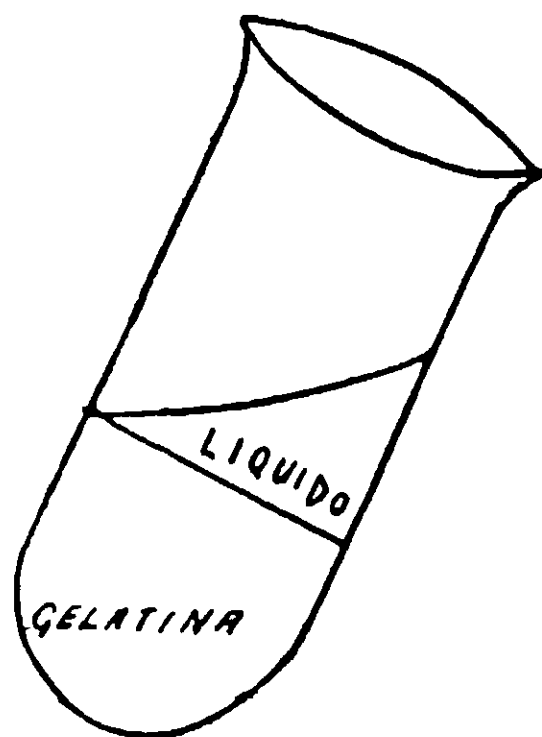
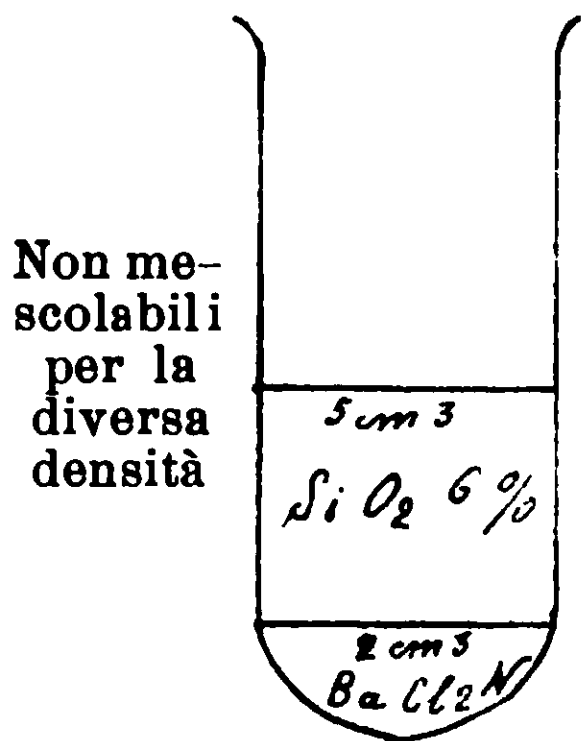
5 cm³
SiO_2-6 %
2 cm³
KCl 2N

LIQUIDO
GELATINA

Dopo circa 30 ore tutto gelatinizzato meno lo strato superiore di circa 2 cm³ che resta allo stato liquido Questo stato assunto dal sistema permane.

Esperienza con $BaCl_2$ normale e SiO_2 6 %.

VIII.

Non mescolabili per la diversa densità

5 cm³
SiO_2 6 %
2 cm³
$BaCl_2$ N

LIQUIDO
GELATINA

Dopo circa 15 ore tutto gelatinizzato meno lo strato superiore di 1 o 2 cm³, che resta allo stato liquido e questo stato assunto dal sistema permane.

I risultati sono confermati da altre prove.

Esperienza fra 2 cm^3 di CsCl normale e 5 cm^3 di SiO_2 6 % mescolati uniformemente fra loro e 2 cm^3 di saccarosio 30 % non mescolati ai primi e raccolti sul fondo per la maggiore densità.

IX.

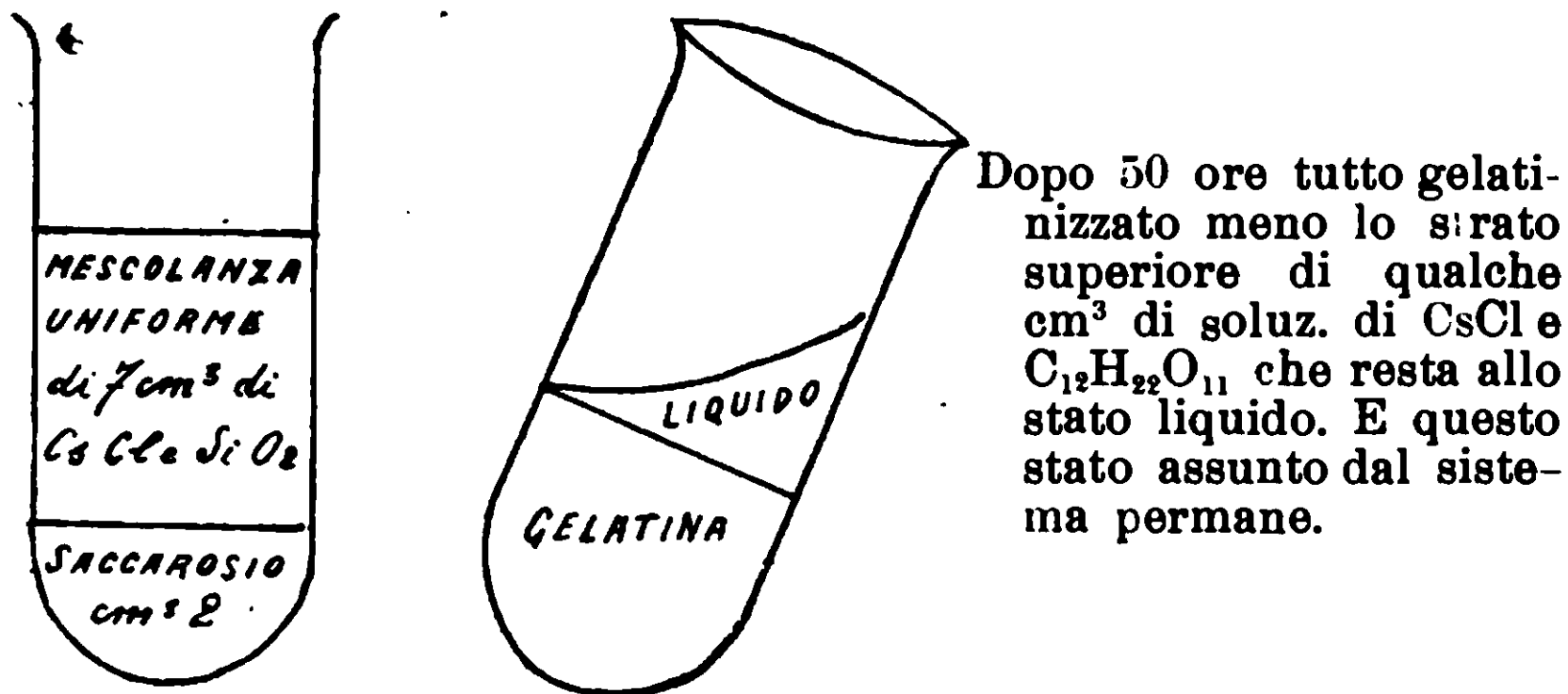
Il colloide per effetto dell'idrodiffusiooe assume dal basso in alto consistenza gelatinosa.

MESCOLANZA UNIFORME di 7 cm^3 di $CsCl_2$ SiO_2

SACCAROSIO cm^3 2

LIQUIDO

GELATINA

Dopo 50 ore tutto gelatinizzato meno lo strato superiore di qualche cm^3 di soluz. di CsCl e $C_{12}H_{22}O_{11}$ che resta allo stato liquido. E questo stato assunto dal sistema permane.

I risultati sono confermati da molte prove.

Esperienza fra 2 cm^3 di CsCl normale e 5 cm^3 di SiO_2 6 % e 2 cm^3 $C_{12}H_{22}O_{11}$ al 30 % tutti mescolati uniformemente.

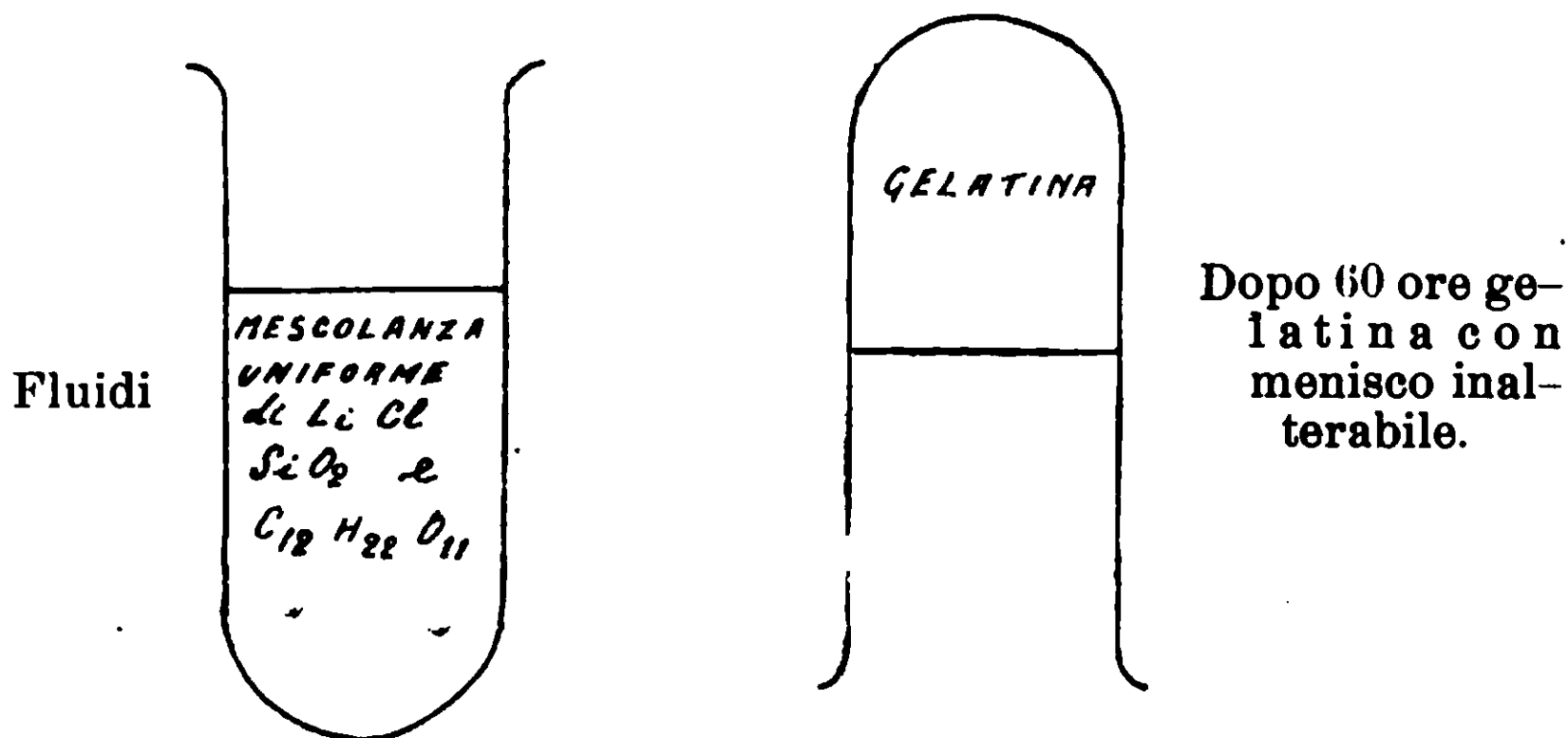
X.

La mescolanza per effetto dell'idrodiffusione assume in tempi successivi in tutti i punti della sua massa consistenza gelatinosa.

Fluidi

MESCOLANZA UNIFORME di LiCl SiO_2 e $C_{12}H_{22}O_{11}$

GELATINA

Dopo 60 ore gelatina con menisco inalterabile.

I risultati sono confermati da molte prove.

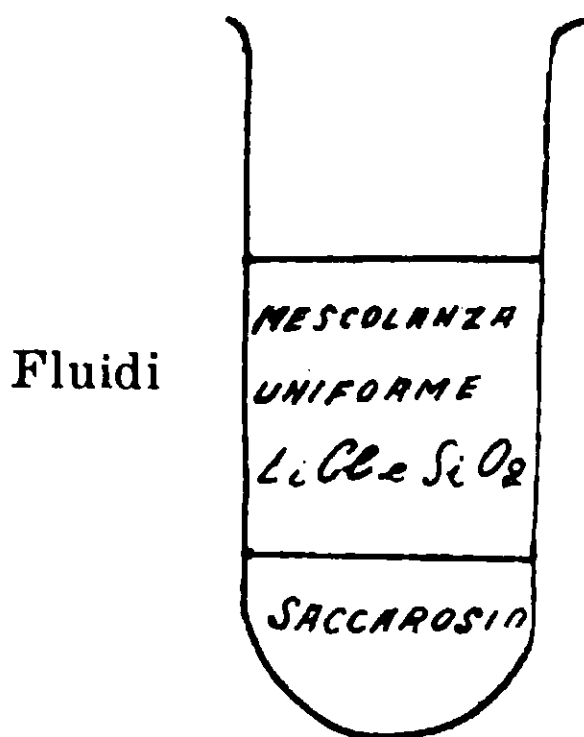
Esperienze fra 2 cm³ di LiCl normale e 5 cm³ di SiO_2 6 %, mescolati uniformemente fra loro e 2 cm³ di saccarosio al 30 % non mescolati ai primi e raccolti sul fondo per la maggiore densità.

XI.

Il colloide per effetto dell'idrodiffusione assume dal basso in alto consistenza gelatinosa.

Fluidi

MESCOLANZA UNIFORME $LiCl$ e SiO_2

SACCAROSIO

LIQUIDO

GELATINA

Dopo 68 ore tutto gelatinizzato meno lo strato superiore di soluzione di $LiCl . C_{12}H_{22}O_{11}$ tracce di colloide che restano allo stato liquido. E questo stato assunto dal sistema permane

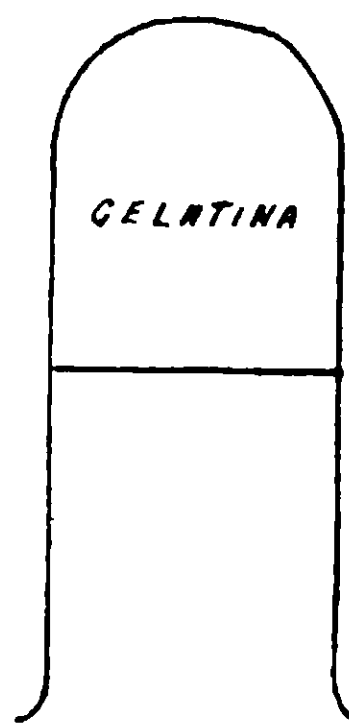
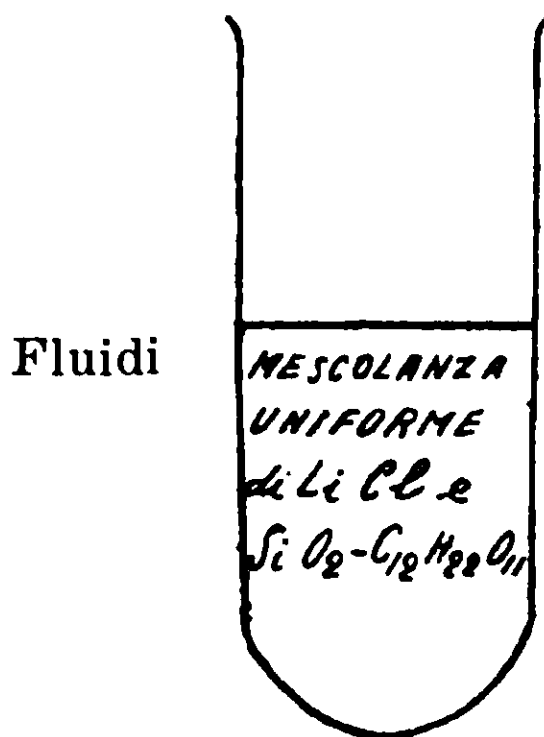
I risultati sono confermati da molte prove.

Esperienze fra 2 cm³ di LiCl normale e 5 cm³ di SiO_2 6 % e 2 cm³ di $C_{12}H_{22}O_{11}$ 30 %, tutti mescolati uniformemente fra loro.

XII.

La mescolanza per effetto dell'idrodiffusione assume in tempi successivi iu tutti i punti della sua massa consistenza gelatinosa.

Fluidi

MESCOLANZA UNIFORME di $LiCl$ e SiO_2 - $C_{12}H_{22}O_{11}$

GELATINA

Dopo 80 ore gelatina solida uniforme con menisco inalterabile.

I risulatti sono confermati da molte prove.

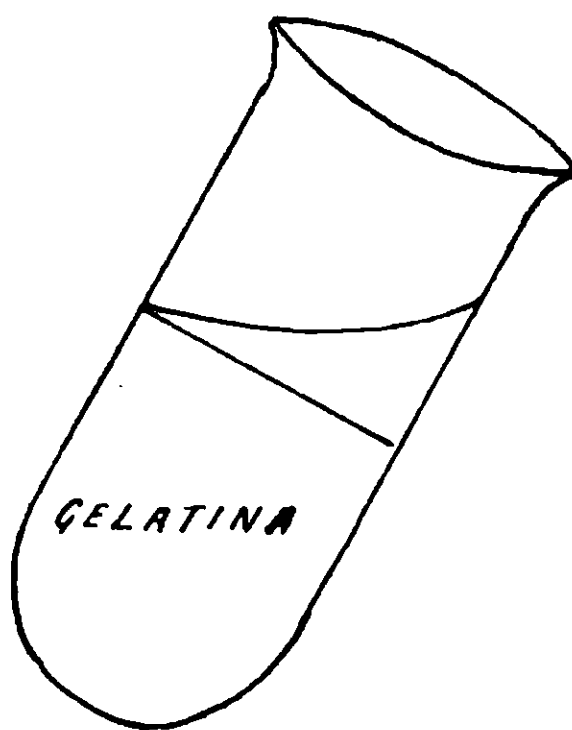
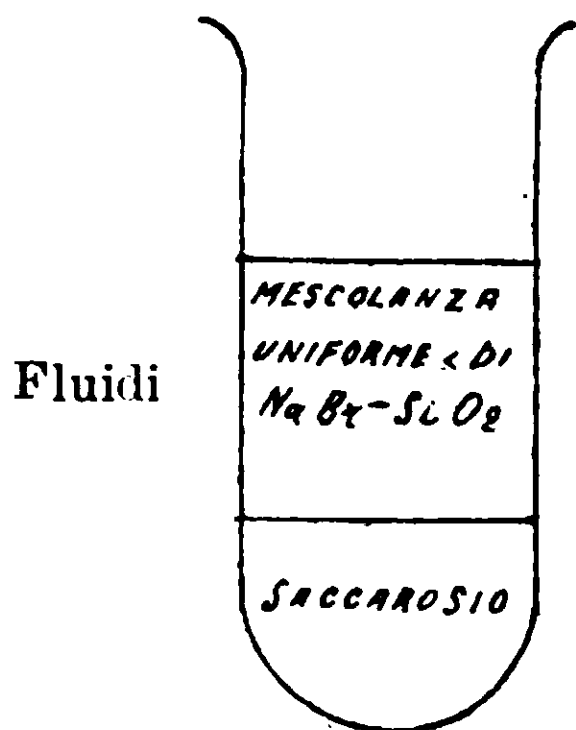
Esperienze fra 2 cm^3 di NaBr normale e 5 cm^3 di SiO_2 6 % mescolati uniformemente fra loro e 2 cm^3 di saccarosio 30 % non mescolato ai primi e raccolto sul fondo per la maggiore densità.

XIII.

Il colloide per effetto della idrodiffusione assume dal basso in alto consistenza gelatinosa.

Fluidi

MESCOLANZA UNIFORME DI Na Br - Si O_2

SACCAROSIO

GELATINA

Dopo circa 50 ore tutto gelatinizzato meno lo strato superiore di qualche cm^3 di soluzione NaBr. $C_{12}H_{22}O_{11}$: tracce di colloide che restano allo stato liquido. E questo stato assunto dal sistema, permane in molte prove.

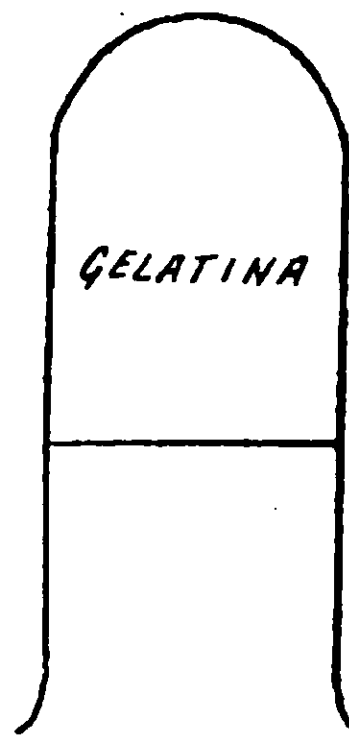
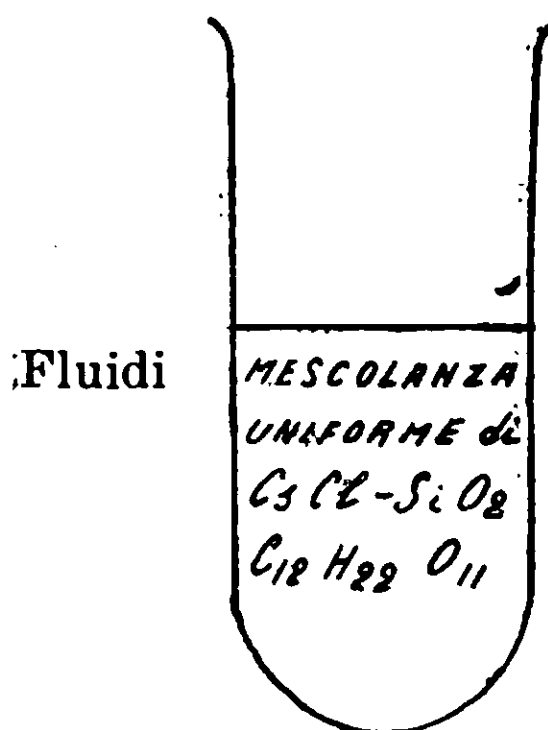
I risultati sono convalidati da molte prove.

Esperienze fra 2 cm^3 NaBr normale, 5 cm^3 di SiO_2 6 % e 2 cm^3 di $C_{12}H_{22}O_{11}$ 30 %, tutti mescolati uniformemente.

XIV.

La mescolanza, per effetto della idrodiffusione assume in tempi successivi, in tutti i punti della sua massa consistenza gelatinosa.

Fluidi

MESCOLANZA UNIFORME di Cs Cl - Si O_2 C_{12} H_{22} O_{11}

GELATINA

Dopo 75 ore gelatina solida uniforme con menisco inalterabile.

I risultati sono confermati da molte prove.

Esperienza fra 2 cm³ CsCl normale, 5 cm³ di SiO_2 6 % e 2 cm³ H_2O pura tutti mescolati uniformemente.

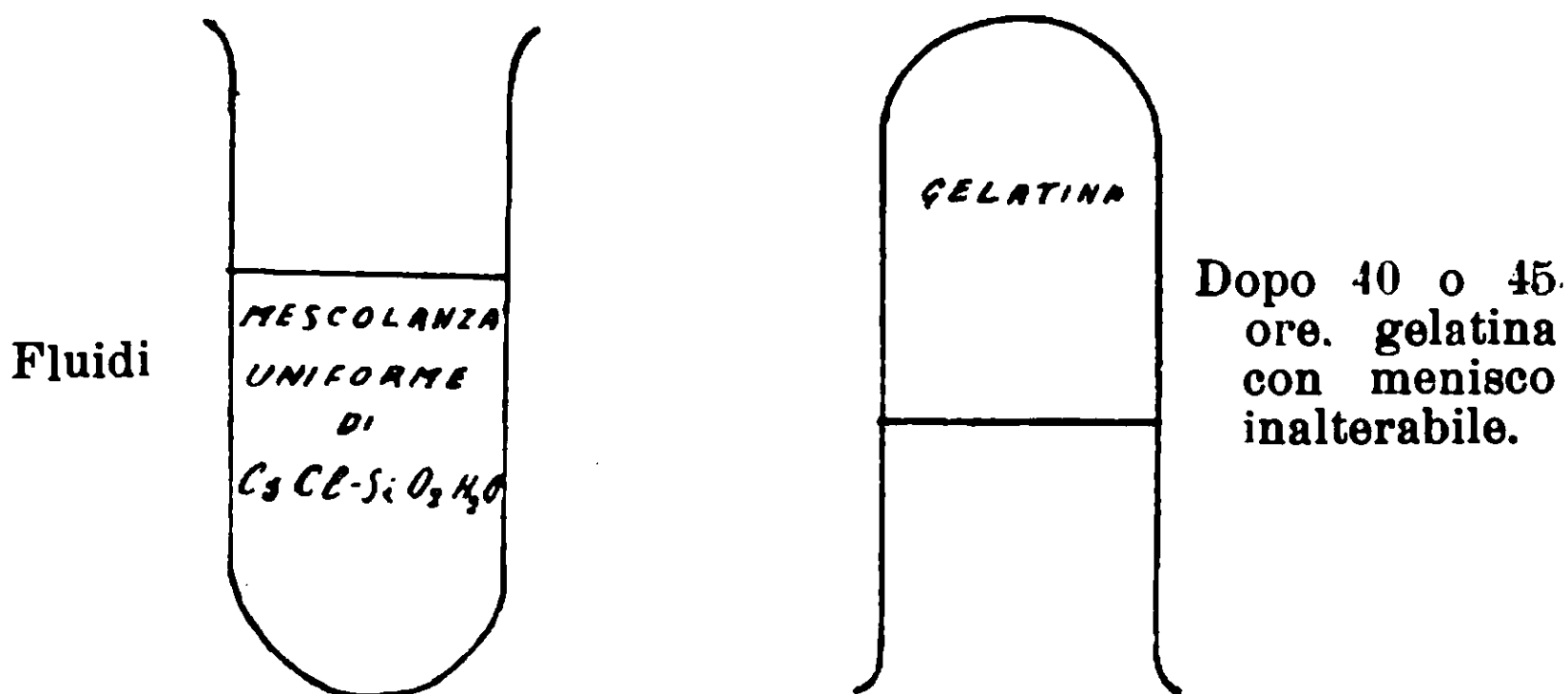
XV.

La mescolanza per effetto della idrodiffusione assume in tempi successivi, in tutti i punti della sua massa una consistenza gelatinosa.

Fluidi

MESCOLANZA UNIFORME DI $CsCl$-SiO_2 H_2O

GELATINA

Dopo 40 o 45 ore. gelatina con menisco inalterabile.

I risultati sono confermati da molte prove.

Esperienza fra 2 cm³ di LiCl normale, 5 cm³ di SiO_2 6 % e 2 cm³ di H_2O pura tutti mescolati uniformemente.

XVI.

La mescolanza, per effetto dell'idrodiffusione assume in tempi successivi, in tutti i punti della sua massa consistenza gelatinosa.

Fluidi

MESCOLANZA UNIFORME $LiCl$-SiO_2 e H_2O

GELATINA

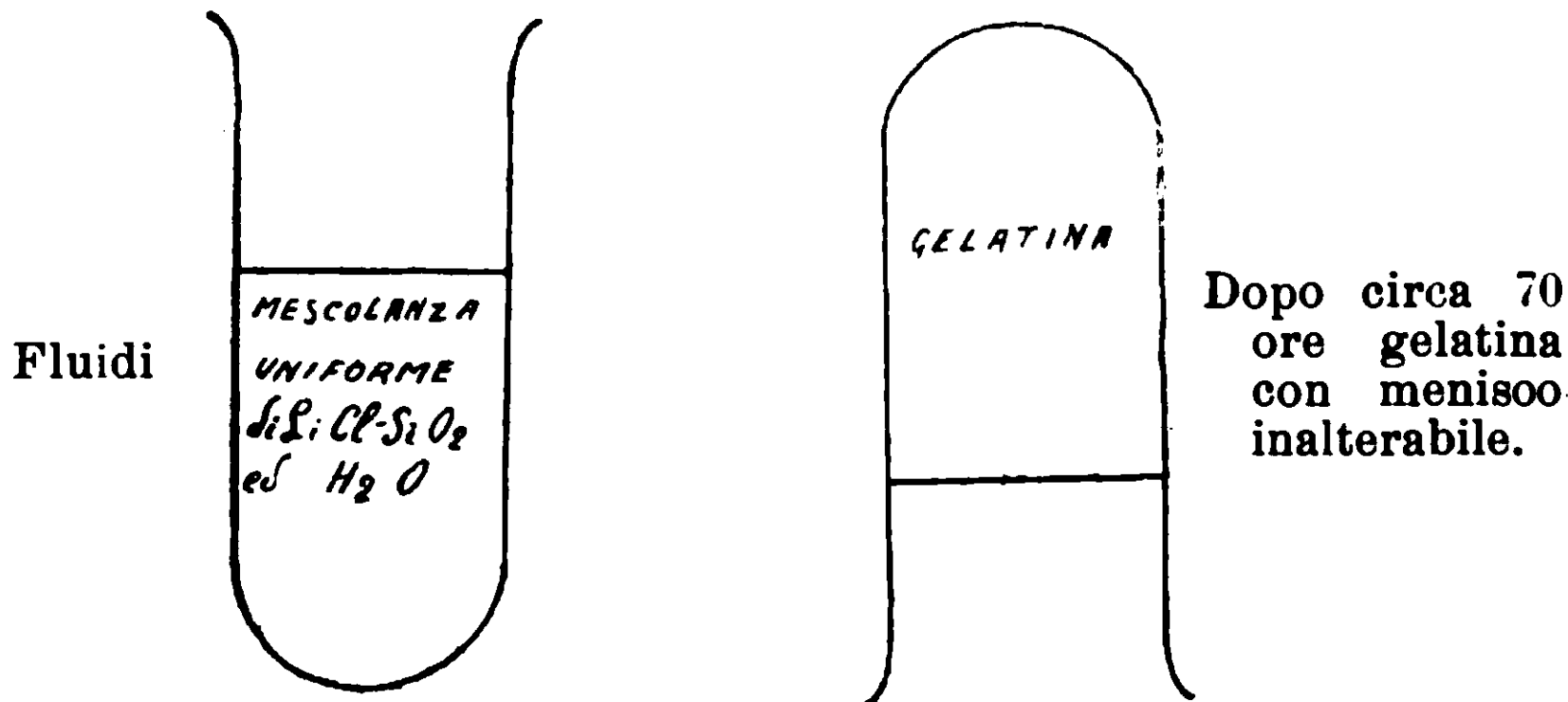
Dopo circa 70 ore gelatina con menisco inalterabile.

I risultati sono riconfermati da molte prove.

Tabella I.

Esperimenti qualitativi di coagulazione fra l'acido silicico ed altri colloidi.

Fra:

l'ac. silicico colloide negativo e l'azzurro di Berlino colloide negativo

idem	**» il ferrocianuro di rame**	**»**	**»**
idem	**» argento**	**»**	**»**
idem	**» oro**	**»**	**»**
idem	**» platino**	**»**	**»**

non avvengono coagulazioni per qualsiasi quantità o concentrazione dell'acido silicico e degli altri colloidi negativi.

Fra:

l'acido silicico colloide negativo e l'idrato ferrico colloidale positivo; avviene reciproca precipitazione e non in tutte le proporzioni. Le quantità in eccesso conservano lo stato colloidale col medesimo segno della carica elettrica primitiva.

N. B. — Altri autori e su altri colloidi espongono risultati non coincidenti coi miei sul sistema acido silicico, idrato ferrico. La coagulazione fra colloidi di segno opposto avviene in certe proporzioni; al contrario se si adopera nella mescolanza un eccesso di uno dei colloidi la precipitazione non avviene e si forma una nuova soluzione colloidale di un colloide complesso con granuli del segno adoperato in eccesso.

— V. Henri Lalow, Mayer e Stodel, C. R. Soc. Biol. t. 55 p. **1671-1903**; Biltz, Bericht d. d. Chem Gesell, **1904-1905.** Meisser et Friedmann Münch. med Woch N. **11 1904.** Bachlmann Ber. d. d. Physik Gesell. **1905.**

— U. Antony, Rendiconti del R. Istit. Lombardo **1909.** Sulla reciproca precipitazione dei colloidi di segno contrario. Sistema idrato ferrico, azzurro solubile, fornisce risultati sperimentali non concordanti con quelli di W. Biltz.

Tabella II.

Esperimenti quantitativi sulle coagulazioni fra l'acido silicico e l'idrato ferrico.

Acido silicico, conc. $N/_{100}$ in SiO_2 (gr. 0,06 %) (Si'''') Soluz. A		Idrato ferr. conc. $N/_{100}$ in Fe_2O_3 (gr. 0,16 %) ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) Soluz. D
12 cm³	**si mettono a contatto con**	**8 cm³**
6 cm³	**» »**	**4 cm³**

Si ottiene per tale contatto la precipitazione quantitativa dei colloidi di segno opposto quasi istantaneamente e la sedimentazione del coagulo si ottiene nelle 24 ore. Le prove vengono ripetute molte volte con i medesimi risultati.

Acido silicico	sol. B	Idrato ferrico	sol. D
idem	» C	idem	» D
idem	» A	idem	» E
idem	» B	idem	» E
idem	» C	idem	» E
idem	» A	idem	» F
idem	» B	idem	» F
idem	» C	idem	» F

Con le stesse concentrazioni $N/_{100}$ e per la medesima quantità di cm³ messi a contatto, *si confermano i risultati della prima prova* (sol. A con sol. D).

TABELLA III.

Esperimenti quantitativi sulla coagulazione fra l'acido silicico e l'idrato ferrico in eccesso.

Acido silicico, conc. $N/_{100}$ in SiO_2 (gr. 0,06 %) (Si'''') Soluz. A			Idrato ferr. conc. $N/_{10}$ in Fe_2O_3 (gr. 0,16 %) ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) Soluz. D
12 cm³	si mettono a contatto	con	9 cm³
»	»	»	10 cm³
»	»	»	12 cm³
»	»		16 cm³
»	»	»	20 cm³

Si ottiene precipitazione incompleta dell'idrato ferrico. Il liquido sovrastante si mantiene per molto tempo limpido e colorato in rosso mattone, qualche volta per le prove eseguite con 9 e 10 cm³ di idrato ferrico si ottiene sedimentazione molto lenta della parte sovrastante colorata, però dopo molti giorni e mai nelle 24 ore, tempo nel quale avviene per le proporzioni di 12 cm³ di acido silicico e 8 cm³ di idrato ferrico.

I medesimi risultati si ottengono mettendo a contatto la soluzione A di acido silicico con le soluzioni E. e F di idrato ferrico nelle quantità sopra indicate. Lo stesso dicasi nel caso che si metta a contatto la soluzione B o C di acido silicico con le soluzioni D. E, F, d'idrato ferrico pure nelle medesime quantità sopra indicate.

TABELLA IV.

Esperimenti quantitativi sulla coagulazione fra l'idrato ferrico e l'acido silicico in eccesso.

Acido silicico, conc. $N/100$ in SiO_2 (gr 0,06 %) (Si'''') Soluz. A		Idrato ferr. conc. $N/100$ in Fe_2O_3 (gr. 0,10 %) ($Fe^{\cdots}$) Soluz. D
12 cm³	si mettono a contatto con	8 cm³
16 cm³	» »	»
20 cm³	» »	»
25 cm³	» »	»
30 cm³	» »	»

Si ottiene precipitazione completa dell'idrato, incompleta dell'acido silicico. Il liquido sovrastante ai coaugulo è incoloro, e decantato ed evaporato a secco lascia residuo di SiO_2 sempre più abbondante quanto maggiore è l'eccesso dell'acido silicico adoperato.

I medesimi risultati si ottengono mettendo a contatto la soluzione di acido silicico con le soluzioni E ed F di idrato ferrico nelle quantità sopra indicate.

Lo stesso dicasi nel caso che si metta a contatto la soluzione B e C di acido silicico con la soluzione D, E, F di idrato ferrico. pure nelle medesime condizioni.

Cremona, Laboratorio di Chimica del R. Istituto tecnico.

Il 2-6 dimetilpirone come solvente.

Nota di G. POMA.

(Giunta l' 11 agosto 1911).

PARTE TEORICA.

In questi ultimi anni lo studio dei solventi non acquosi. fatto dal punto di vista della teoria della dissociazione elettrolitica, ha notevolmente guadagnato in astensione (¹). ed ha reso possibile lo accertamento di numerosi fatti. che lo studio delle sole soluzioni acquose avrebbe difficilmente permesso d'intravvedere.

Così per esempio il principio di Nernst e Thomson, che mette in relazione il potere ionizzante di un mezzo con la sua costante dielettrica, rappresenta la regolarità più vasta e più interessante che sia stata scoperta intorno a questo ordine di fenomeni, per quanto sia per tutti ormai evidente che essa, contemplando un solo lato della questione non basta a coordinare e spiegare tutti i fatti sicuramente acquisiti.

Le varie ipotesi avanzate per interpretare con criteri puramente fisici il meccanismo dei processi di soluzione e di ionizzazione si dimostrarono tutte insufficienti, e tra i competenti è venuta guadagnando terreno la convinzione che i due processi debbano venir studiati oltre che dal punto di vista fisico anche da quello chimico. Il primo autorevole sostenitore di quest'ordine d'idee fu G. Ciamician [2], il quale fino dal 1890 affermò la possibilità che la scissione ionica degli elettroliti sia dovuta ad una particolare azione chimica del solvente sopra il soluto. Dopo di lui Brühi [3] ritenne poter precisare la natura di tale azione osservando che i

[1] Carrara. Gazz. 24, II, 504; 26, 119; 27. I. 207; 33, I, 141; 37, I, 525; Dutoit, Compt rendus 124, 240. Bull. (3) 19, 321; Journal. Chemie. phys. I, 358 e 617. Walden. Ztschr. physick. Ch. XLVI, 103, LIV, 129, LV, 207, 281, 321. 683; LVIII 479; LIX 129, 385; LX 87, LXI 633, LXV 129,257; LXXIII, 257. — Kahlenberg, Journ. of phys. Ch. III, 327: IV, 709; V, 339; Bruni e Berti Gazz. 30, II. 151. Cady, Journ. of Phys. Ch, I, 707; Hantzsch, Zeit. Phys. Ch., 61, 257; 62, 626; 65, 41. Oddo G. Gazz. 31, II, 138, Ztschr. phyisik. Chem. LXII 244; LXVI 439.

[2] Gazzetta Chimica Italiana 22, 1. 437.

[3] Ztschr. physik. Chemie. XII, 432.

solventi dissocianti sono generalmente composti aventi molecole imperniate ad atomi polivalenti, di cui non tutte le affinità sono saturate. Finalmente, e mi limito a ricordare le ipotesi più salienti che possono interessare la presente ricerca, Dutoit [1] preoccupandosi di trovare la provenienza dell'energia necessaria a compiere la scissione ionica degli elettroliti disciolti, dopo aver constato che i solventi di cui è sicuramente dimostrato il potere dissociante sono associati, pensò che tale energia provenisse dal processo di depolimerizzazione del solvente [2]. Queste ipotesi, esclusa la prima a cui l'Autore seppe dare opportunamente una formula generica che conserva anche oggi intatto il proprio valore, hanno esse pure sollevato gravissime obiezioni, sebbene possa ora ritenersi dimostrato il fatto che in moltissimi casi il processo di soluzione, è accompagnato dalla formazione di complessi tra soluto e solvente.

Per quanto sia assai abbondante il materiale sperimentale raccolto in quest'ultimo decennio, pure la questione non appare ancora matura per una ponderata soluzione, ed è quindi da ritenere desiderabile che nuovi fatti vengano accertati per rendere più complete le nostre conoscenze sull'argomento.

Una sostanza organica che per la sua speciale costituzione e per le caratteristiche proprietà ha particolarmente attratta la mia attenzione è il γ dimetilpirone. È noto che questo composto possiede un atomo di ossigeno che in determinate condizioni può divenire tetravalente, dando luogo alla formazione di cloridrati, di solfati, di alogenoalchilati [3] proprio come avviene, *mutatis mutandis*, per varie serie di composti organici i quali contengono nelle loro molecole atomi di solfo, di azoto, di fosforo ecc. ecc.

[1] L. c.

[2] Mi sembra che l'ipotesi di Dutoit vada ad urtare contro la teoria. È noto infatti che il coefficiente di associazione dei liquidi diminuisce al crescere della temperatura, di più van Laar ha dimostrato che alla temperatura critica tale coefficiente diventa eguale ad uno, poichè allora i liquidi sono costituiti da molecole semplici. Visto dunque che il crescere della temperatura provoca una progressiva depolimerizzazione del solvente, per principio dell'equilibrio mobile, tale processo, che in sostanza è una dissociazione termolitica, avverrà con assorbimento di calore. Non sarà adunque il processo della depolimerizzazione quello che fornirà all'elettrolita l'energia necessaria per il compimento della scissione ionica.

[3] Ber. 29, 1299.

Il γ dimetilpirone presenta il comportamento di un elettrolita anfotero: il suo carattere basico venne dimostrazo da Trey ([1]), da Collie e Tickle ([2]), da Walden ([3]); la costante di dissociazione determinata da questi Autori è uguale a $2,4.10^{-14}$ esso è quindi una base più debole della glicocolla e dell'asparagina, ma più energica dell'urea e della taurina. Un debole carattere acido del γ dimetilpirone era prevedibile per la vicinanza nella sua molecola di un gruppo carbonilico con due gruppi CH —, però chi ha dimostrato in modo elegante e sicuro il carattere anfotero del composto fu Walden ([4]) il quale stabilì che questo, disciolto in un solvente esso pure anfotero come l'acqua, presenta una conduttività elettrolitica estremamente piccola, mentre sciolto in un solvente acido come l'anidride solforosa o in un solvente basico come l'idrazina si comporta come un buon elettrolita. La sua costante di dissociazione, quando esso venga considerato come un acido, è di $0.88.10^{-14}$ Oltre a questi caratteri che fanno assomigliare il γ dimetilpirone all'acqua, all'ammoniaca ed alle altre basi azotate, debbo ricordare l'attitudine che esso presenta a dare prodotti di addizione con sali metallici come gli alogenuri di rame, di cobalto, di nichel, di zinco, di mercurio ecc. ecc. in tutto assomiglianti agli idrati ed agli ammoniacati solidi.

Questi fatti considerati alla luce delle ipotesi prima sommariamente riferite, mi hanno consigliato ad intraprendere lo studio sistematico del γ-dimetilpirone come solvente.

PARTE SPERIMENTALE

Determinazione del calore latente di fusione.

La presente ricerca consta essenzialmente di due parti; nella prima mi sono occupato di determinare la costante crioscopica del γ-dimetilpirone, tanto misurando il suo calore latente di fusione, quanto determinando gli abbassamenti del punto di congelamento,

([1]) Ztschr. phyisik. Chem. XXII 424.
([2]) Trans. chem. Soc. 75, 510 [1899].
([3]) Ber. XXXII, 2862; XXXIV, 4190; XXXV, 1770.
([4]) L. c.

provocati per l'aggiunta di determinate sostanze: nella seconda ho voluto stabilire, nei limiti praticamente possibilili, il suo potere dissociante. Per raggiungere tale scopo mi è sembrato utile di determinare il peso specifico del γ-dimetilpirone a due diverse temperature ed il coefficiente di temperatura dell'energia superficiale molecolare, seguendo il noto metodo dell'ascensione capillare consigliato da Ramsay e Shields [1] e ciò allo scopo di avere un criterio circa la grandezza molecolare del solvente allo stato liquido.

Come è noto l'abbassamento molecolare K di una sostanza è collegato al suo calore latente di fusione, dalla formula dovuta a van't Hoff

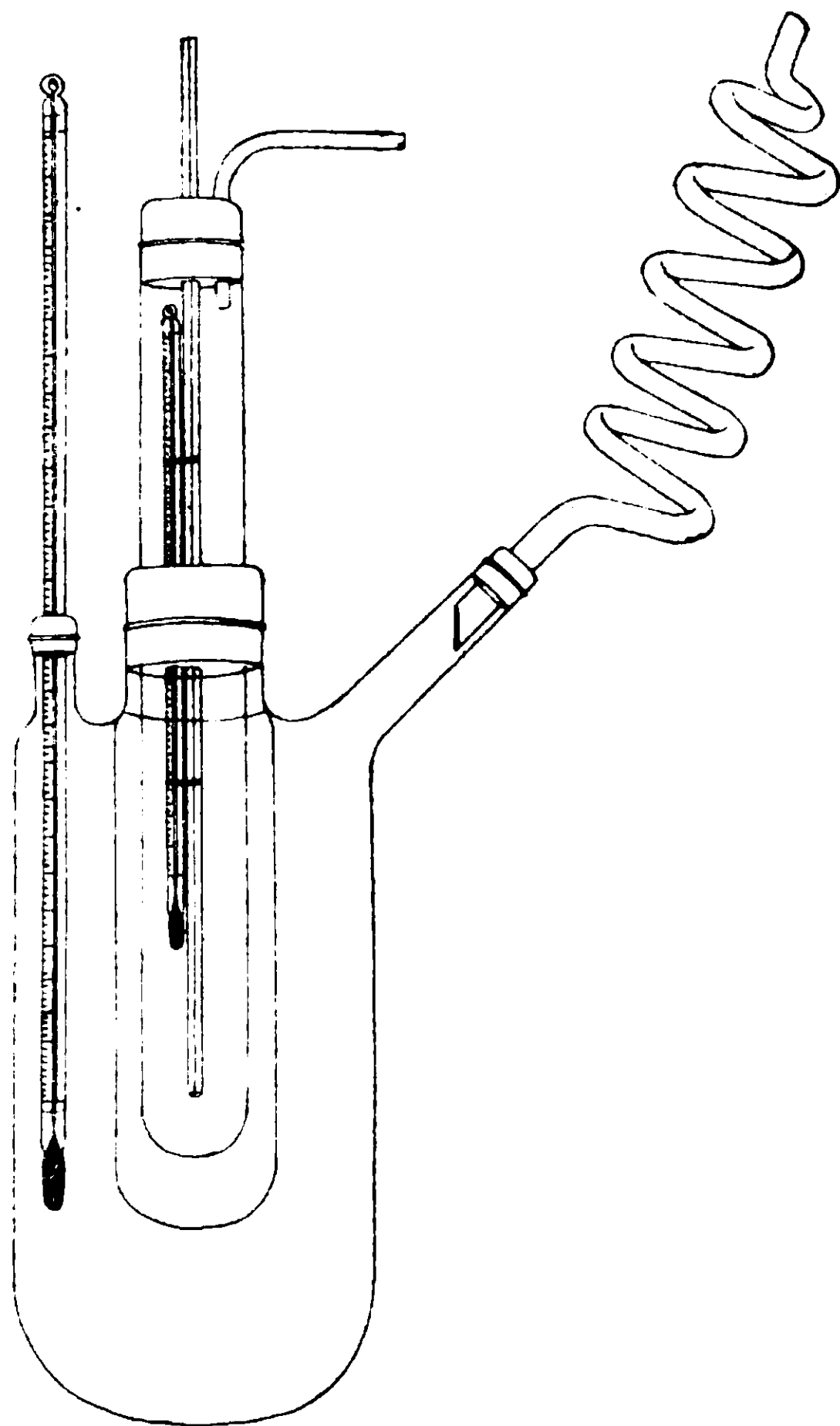
$$K = 0.02 \frac{T^2}{W}$$

La determinazione di W non è tra le misure più facili che possano incontrarsi nella pratica chimica-fisica; per eseguirla è necessario fare tre determinazioni calorimetriche per tre diverse temperature, di cui una inferiore al punto di fusione della sostanza e le altre due superiori. Non avendo a mia disposizione un calorimetro a mescolanza ho dovuto valermi del calorimetro a ghiaccio di Bunsen, il quale, pure essendo notevolmente sensibile, non era, nel caso attuale, di applicazione privo d'inconvenienti. Ho riempito con acqua purissima e con mercurio nel modo indicato da Ostwald [2] il calorimetro e l'ho immerso in un recipiente cilindrico pieno di acqua e di ghiaccio, ho preparato quest'ultimo io stesso dall'acqua distillata, ho messo tale recipiente nell'interno di un secondo recipiente assai più largo, munita di doppia parete, che nel vano interno conteneva esso pure ghiaccio e nell'intercapedine esterna segatura di legno. Fatta congelare nell'interno del calorimetro una parte dell'acqua, ricorrendo al raffreddamento provocato da una rapida evaporazione dell'etere dietilico, e postomi esattissimamente nelle condizioni prescritte, ho potuto constatare che la posizione del menisco nella colonna di mercurio, che si trovava nell'interno del tubo orizzontale graduato, sul quale viene fatta la lettura, si manteneva fissa anche dopo un'ora di attesa. Siccome il dimetilpirone fonde a 132°, così per l'esecuzione di questa misura e di quelle

(1) Zeitschr. physik. Chem. XII 433.
(2) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, zweite Auflage S. 217.

che verrò descrivendo più innanzi, avevo bisogno di un termostato, in cui mi fosse possibile operare a temperature costanti e relativamente elevate.

Su mio disegno la casa Goetze di Leipzig ha costruito in vetro un termostato ad ebollizione di liquido, di cui a fianco vedesi la figura. In questa figura si vede applicata al termostato una provetta contenente il dispositivo per la misura dell' ascensione capillare di cui parlerò più avanti.

Introducendo successivamente nell'interno del termostato acqua, ovvero bromobenzolo od anilina e provocando una energica ebollizione del liquido mi riuscì facile ottenere con una costanza più che sufficiente, le temperature di cui avevo bisogno.

Per l'esecuzione pratica della misura introdussi il dimeltipirone in alcune fialette della capacità di un paio di centimetri cubici. Dopo aver pesato per differenza il dimetilpirone introdotto, ognuna di tali fialette venne chiusa alla lampada e mediante un sottilissimo filo d'argento sospesa nella provetta interna del termostato insieme con un piccolo termometro. Veramente la fialetta veniva introdotta nel termostato essendo mantenuta nell'interno di un tubo di vetro chiuso superiormente con un tappo di gomma; questo tubo poteva essere rapidamente tolto,

insieme con la fialetta, dal termostato e portato al disopra della provetta del calorimetro, allora solo la fialetta veniva lasciata cadere nel calorimetro. Con questo dispositivo veniva ridotta al minimo la dispersione inevitabile di calore che si verifica nel passaggio della fialetta dal termostato al calorimetro.

Eseguii alcune misure preliminari per tarare il calorimetro, introducendo nell'interno delle fialette acqua distillata, quindi determinai lo spostamento prodotto nella colonna di mercurio da ciascuna delle fialette vuote, riscaldate alle temperature alle quali intendevo sperimentare. Finalmente eseguii le misure col dimetilpirone. In ciascuna misura lasciavo per circa due ore la fialetta nel termostato in cui bolliva uno dei liquidi prima ricordati, al fine di essere ben sicuro che esso avesse assunto la temperatura del termostato stesso, quindi, introdotta la fialetta nel calorimetro e chiusa la provetta di questo con un tappo di gomma, facevo la lettura dopo circa un'ora, quando cioè l'immobilità del menisco di mercurio, dimostrava che nell'apparecchio si era stabilito l'equilibrio termico. Le temperature del termostato venivano lette nel piccolo termometro interno.

Ecco i risultati così ottenuti:

Calore specifico medio del γ-dimetilpirone solido, misurato tra le temperature di 0° e di 98,8° è $C = 0,368$.

Calore specifico medio del γ-dimetilpirone liquido misurato tra le temperature 152°,3 e 179°,5 è $C = 0,55$.

Quantità di calore sottratta ad un grammo di γ-dimetilpirone per raffreddarlo dalla temperatura di 179.5° a quella di 0°, avvertendo che tale raffreddamento è accompagnato dalla solidificazione della sostanza, $q = 131$ piccole calorie.

Sottraendo ora a questa quantità di calore, la somma della capacità termica della sostanza solida tra 0° e 132° che è il punto di fusione del γ-dimetilpirone, e la capacità termica della sostanza liquida tra 132° e 179,5°, si ottiene la quantità di calore liberata da un grammo di sostanza nell'atto della solidificazione, cioè, in altre parole, il suo calore latente di fusione.

Capacità termica di un grammo di dimetilpirone solido tra 0° e 132°, $q = 48,6$ piccole calorie.

Capacità termica di un grammo di γ-dimeltipirone liquido tra 132° e 179,5° $q'' = 26,4$ piccole calorie.

La somma q' + q' della due capacità è 75 piccole calorie, sottratta da 131 dà per il calore latente di fusione il valore:

$$W = 56,0 \text{ piccole calorie}$$

sostituendo ora nella formula precedente al posto di T il suo valore 273° + 132° = 405° e al posto di W = 56,0 si ottiene per l'abbassamento molecolare del γ-dimetilpirone il valore

$$K = 58,7$$

Naturalmente prima di fare queste misure mi occupai di stabilire se il γ-dimetilpirone avuto in diverse riprese dalla casa Kahlbaum fosse sufficentemente puro. A questo scopo dopo di aver determinato il suo punto di fusione, ho cristallizzato ripetutamente una parte del dimetilpirone dal benzolo. il punto di fusione risultò sempre uguale a 132°. Dopo di avere direttamente trovata la costante criscopica del solvente, ho voluto determinarla per via indiretta. misurando gli abbassamenti del punto di congelamento prodotto per l'aggiunta di opportune sostanze.

DETERMINAZIONI CRIOSCOPICHE.

Per queste misure mi sono valso di un recipiente di rame. avvolto in un grosso strato di amianto. nel recipiente misi della paraffina. il termometro impiegato per le misure era un Beckmann ordinario diviso in centesimi di grado.

La prima questione da risolvere era quella riguardante la stabilità del dimetilpirone mantenuto lungamente intorno a 132°. Veramente questa sostanza distilla indecomposta a 248° sotto pressione di 713 mm.. quindi poteva ritenersi inutile ogni altra prova. Ad ogni modo ho creduto fosse opportuno eseguire una serie di determinazioni successive del punto di congelamento del solvente puro. Benchè dopo qualche tempo il dimetilpirone fuso accennasse a colorarsi esso congelò sempre torno alla stessa temperatura.

Le sostanze che ho scelto per la determinazione indiretta della costante crioscopica, erano composti organici, caratteristici per la loro stabilità.

SOLVENTE GRAMMI 18

	azobenzolo	p. %	Δ	$K = \frac{M\Delta}{p}$
Gr.	0,5294	2,94	1°,07	66.2
»	0,3746	2.08	0°,76	65.6

Come si vede questi risultati concordano in modo assai soddisfacente con quelli ottenuti per via calorimetrica.

SOLVENTE GRAMMI 12

antracene		p. °/₀	Δ	$K = \frac{M\Delta}{p}$
Gr.	0,0878	0,732	0°,27	65,7
»	0,1674	1,395	0°.49	63,0
»	0.3272	2.728	0°.98	64,0
»	0,5298	4.415	1°,56	63,0

in una seconda serie di misure fatte ancora con antracene, ho avuto i seguenti risultati:

SOLVENTE GRAMMI 16

antracene		p. °/₀	Δ	$K = \frac{M\Delta}{p}$
Gr.	0.1021	0.637	0°,23	62,8
»	0.2173	1,358	0°.48	63,0

Ho fatto le stesse determinazioni impiegando come soluto il fenantrene.

SOLVENTE GRAMMI 12

fenantrene		p. °/₀	Δ	$K = \frac{M\Delta}{p}$
Gr.	0.1603	1.336	0°,50	66.1
»	0,2805	2,340	0°,88	66,1

Finalmente ho sperimentato con fenantrenchinone:

SOLVENTE GRAMMI 12

fenantrenchinone		p. °/₀	Δ	$K = \frac{M\Delta}{p}$
Gr.	0.1578	1.315	0°.395	63.9
»	0.3789	3,158	0°.96	64.2
»	0.5792	4,824	1°.51	64.1

la media dei valori trovati indirettamente per la costante è quindi uguale a 46,6, valore che concorda solo in modo approssimativo con quello trovato prima in base alla formula di van't Hoff. Giunto a questo punto mi è sembrato utile determinare il peso molecolare di alcune sostanze ossidrilate sciolte in dimetilpirone.

SOLVENTE GRAMMI 12.

acido benzoico	p. %	Δ	P.M.
gr. 0,1274	1,062	0°,61	112,4
» 0,2504	2,087	1°,17	115,2
» 0,4653	3,888	2°,17	115,9

il peso molecolare teorico dell'acido benzoico è 122

SOLVENTE GRAMMI 12.

timolo	p. %		P.M.
gr. 0,0948	0,790	0°,40	127.6
» 0,2186	2,655	1°,28	134.0
» 0,4882	4,069	1°,88	139,8

il peso molecolare teorico del timolo è 150.

Come vedesi le due sostanze ossidrilate sciolte nel dimetilpirone lungi dall'essere polimerizzate, come dovrebbero essere se il solvente fosse associante; hanno pesi molecolari minori del teorico. Stante il carattere basico del solvente e quello acido dei due corpi disciolti, è assai verosimile che nelle condizioni dell'esperienza, avvenga una parziale salificazione dei soluti. Ciò può costituire la ragione per cui i pesi molecolari risultano più bassi di quanto non sarebbero. data la debolezza dell'acido benzoico e di quello timico. in un solvente assai dissociante come l'acqua.

Ho voluto determinare anche il peso molecolare dell'anidride benzoica.

SOLVENTE GRAMMI 12.

anidride benzoica	p %	Δ	P. M.
gr. 0.1178	0,982	0°.42	151.0
» 0.2593	2,161	0°.89	156.8

Il peso molecolare teorico dell'anidride benzoica è 226. Il risultato presente è assai interessante perchè esso tende a dimostrare che l'anidride benzoica reagisce col dimetilpirone fuso; il fatto di aver trovato un peso molecolare superiore alla metà di quello teorico. potrebbe essere una prova dell'esistenza in soluzione di un equilibrio.

Ad ogni modo per la interpretazione di esso mi riserbo di tornare prossimamente sull'argomento.

Avendo constatato che in alcuni saggi preliminari molti sali

si sciolgono nel dimetilpirone con relativa facilità, mi è sembrato opportuno studiare la proprietà delle loro soluzioni pironiche.

Ho dapprima determinato il peso molecolare di alcuni ioduri ammonici sostituiti.

SOLVENTE GRAMMI 12.

ioduro di trimetilfenilammonio	p. %	Δ	P.M.
gr. 0.2310	1.925	0°,85	146,3
» 0.4266	3.555	1°.51	152,1
» 0.5356	4.463	1°.72	167.6

il peso molecolare di questo ioduro è 263.

SOLVENTE GRAMMI 12.

ioduro di metildietiltoluilammonio	p. %	Δ	P.M.
gr. 0,2405	2,004	0°.79	164
» 0.5538	4.656	1°,78	169.4

il peso molecolare di questo ioduro è 305.

Come si vede i risultati da me ottenuti dimostrerebbero che gli ioduri ammonici sostituiti, nel dimetilpirone sarebbero quasi completamente dissociati: più avanti vedrò di coordinare questi fatti con le misure corrispondenti della conduttività elettrolitica delle loro soluzioni.

Un tentativo fatto per determinare il peso molecolare dell'ioduro di trimetiltetina non mi è riuscito, perchè questo sale, nel dimetilpirone puro. si scompone con viva effervescenza.

In presenza dei risultati sopra esposti. che decompongono a favore di un notevole potere dissociante del solvente. mi è sembrato necessario sperimentare con altri sali che per la loro stabilità dessero maggiore affidamento di non subire in soluzione alcuna decomposizione; per questo scopo mi sono servito di quei sali aloidi alcalini. che in alcuni saggi preliminari mi risultarono solubili nel dimetilpirone.

Ho cominciato con l'ioduro di sodio; per rendere anidro questo sale l'ho leggermente calcinato in una corrente d'idrogeno, come in generale consiglia Moissan [1] per seccare i sali aloidi alcalini ed alcalino terrosi: dopo la calcinazione, ho sciolto una porzione

[1] Chimie minérale T. III.

di esso in acqua ed ho potuto stabilire che la soluzione era perfettamente neutra. Ad ogni modo per precauzione, ho eseguito una titolazione volumetrica col metodo di Volhard dello iodio, col seguente risultato:

percentuale dello I nel INa 84,65 teorico
» » » » 84.38 trovato

ciò dimostra la sufficiente purezza del sale.

SOLVENTE GRAMMI 12.

ioduro di sodio	p. %	Δ	P. M.
gr. 0,1280	0,853	0°,56	98.5
» 0,1350	1.125	0°.75	96.9
» 0,2880	2,400	1°.57	98,7
» 0,3550	2,958	1°.97	97.0
» 0 5337	4.447	2°.99	96,1

Il peso molecolare teorico dell'ioduro sodico è 150.

Nella presente ricerca non vennero mai eseguite più di due misure consecutive sulla medesima porzione del solvente: ciò ha reso i risultati assai attendibili anche in vista della loro perfetta concordanza. Per la nota estrema difficoltà di avere dell'ioduro di litio anidro e neutro, ho dovuto rinunciare a sperimentare con esso come sarebbe stato consigliabile, ho invece impiegato il bromuro ed il cloruro di litio, seccandoli ed analizzandoli nel modo dianzi ricordato per l'ioduro di sodio.

SOLVENTE GRAMMI 12.

bromuro di litio	p. %	Δ	P.M.
gr. 0.0779	0.641	0°,67	61,8
» 0,1018	0,848	0°,83	66.0
» 0,2407	2,007	2°,05	63.2

Il peso molecolare teorico del bromuro di litio è 86.9.

Finalmente per il cloruro di litio ho trovato:

SOLVENTE GRAMMI 12.

cloruro di litio	p. %	Δ	P.M.
gr. 0,0860	0,717	1°,13	41,0
» 0,0880	0.733	1°,14	41.6
» 0.1581	1,318	1°.94	43.8
» 0,2479	2.066	2°.78	47.9
» 0,2878	2,398	3°,24	47 8

Il peso molecolare teorico del cloruro di litio è 42.5.

Il quadro di questi ultimi risultati è ceramente assai interessante; la percentuale del peso molecolare trovato rispetto a quello teorico è per l'ioduro di sodio di circa 64 e per il bromuro di litio di 72. Nel caso del cloruro di litio, al contrario, noi vediamo che il peso molecolare trovato è, alla più piccola concentrazione, appena inferiore e per le altre superiore del teorico.

Questi fatti stanno a provare che il dimetilperone è bensì un solvente dotato di elevato potere dissociante, ma che tale sua attitudine si esercita in un senso diametralmente contrario a quello dimostrato dall'acqua. Di più le differenze quantitative dei gradi di dissociazione dei tre sali, che per l'acqua sono, nell'ordine inverso, poco sensibili, appaiono nel caso attuale fortemente accentuati. Per la corretta interpretazione di questi risultati, ho creduto opportuno eseguire per le soluzione piróniche dei sali sopra ricordati, una serie di misure di conduttività elettrolitiche.

Misure di conduttività elettrolitiche.

Per effettuare queste determinazioni mi sono valso del termostato ad ebollizione di liquido descritto nel principio di questo lavoro: allo scopo di sperimentare ad una temperatura che fosse vicino il più possibile a quella intorno alla quale eseguii le misure crioscopiche, 132°, ho messo nel termostato dello xilolo trovato in laboratorio, che era probabilmente un miscuglio dei tre isomeri e che bolliva a 137°. Avendo, in un saggio preliminare determinato l'ordine di grandezza delle conduttività da misurare, mi sono costruito nel modo seguente una coppia di elettrodi ad immersione di determinata capacità. Ho schiacciato le estremità di due grossi fili di platino, in modo foggiarli a forma di spatola, ed ho saldato le altre due estremità a due tubetti di vetro, riunendo questi con una bacchetta di vetro dello stesso diametro, ho avuto così un fascio di tre cilindri che ho solidamente fissati e legati nella parte inferiore con un sottile filo di platino e nella parte superiore con un filo di rame. In questo modo il sistema riuscì perfettamente rigido, e le mutue distanze dei tubi non potevano facilmente variare.

Dopo di avere accuratamente platinati i due elettrodi secondo le regole ben note, li ho lasciati per dodici ore in acqua corrente, li ho risciacquati in acqua distillata e seccati alla stufa.

Ho determinato la capacità degli elettrodi, impiegando come liquido normale, una soluzione esattissima decimo normale di cloruro potassico. La misura della resistenza presentata da questa soluzione negli elettrodi ad immersione, fu eseguita a 25°, essa risultò in media di 35.03 Ω. In conseguenza, essendo la conduttività specifica $\varkappa$ del liquido normale uguale a 0.01288, la capacità degli elettrodi risultò:

$$C = 0,451$$

Ho eseguito le prime misure con gli ioduri ammonici sostituiti di cui avevo già determinato il peso molecolare nel dimetilpirone.

Ho fissato con un buon tappo una larga provetta di vetro di Jena alla provetta interna del termostato, vi ho messo 10 grammi di dimetilpirone pesati esattamente. Quando la sostanza fu interamente fusa, vi immersi gli elettrodi che collegai elettricamente con l'ordinario dispositivo per le misure delle resistenze elettrolitiche: con un agilatore di platino mosso meccanicamente mantenni la massa in equilibrio termico.

Prima però di fare qualunque misura ho voluto determinare l'ordine di grandezza della conduttività specifica propria del γ dimetilpirone fuso: tale conduttività risultò

$$\varkappa = 5,80.10^{-6}$$

ma stante l'eccessiva grandezza della capacità degli elettrodi e l'influenza enorme che anche lievissime traccie d'impurità possono esercitare sul valore di $\varkappa$, questo numero devesi unicamente considerare come un limite superiore.

Introdussi successivamente nella provetta quantità pesate di elettrolita, determinando per ogni aggiunta, la resistenza elettrolitica della soluzione pironica così ottenuta. Nelle tabelle sottostanti con φ rappresento la diluizione, cioè il numero di ccm³ di solvente in cui si trova disciolto un grammo equivalente di sostanza, con $\varkappa$ la conduttività specifica, con Λ la conduttività molecolare uguale al prodotto $\varphi\varkappa$.

IODURO DI TRIFENILMETILAMMONIO.

φ		$\varkappa$	Λ
18540	cm³	0.000542	10.03
9030	»	0.009459	8.53
6097	»	0,001502	9.16

IODURO DI METILDIETILTOLUILAMMONIO.

φ		$\varkappa$	Λ
16505	cm³	0,000649	10.05
9646	»	0,001117	10,70
6897	»	0,001360	10,50

Per avere anidri i sali aloidi alcalini. dei quali ho pure precedentemente determinato il peso molecolare, ho preso le stesse precauzioni prima ricordate: stante la minore velocità di soluzione di questi sali rispetto agli ioduri ammonici, lasciai passare tra ciascuna determinazione un tempo maggiore. La soluzione era facilitata dall'agitazione meccanica; quando nessuna traccia di sale sodico non fu più visibile nella massa del dimetilpirone fuso, mi accertai mediante due successive determinazioni che la resistenza elettrolitica non variasse più. Ecco i risultati ottenuti:

IODURO DI SODIO.

φ		$\varkappa$	Λ
88070	cm³	0,000586	51,67
20965	»	0,002056	43,10
11745	»	0,003315	38,94
6144	»	0,005553	34.12
3746	»	0,007920	29,68

BRAMURO DI LITIO.

φ		$\varkappa$	Λ
188950	cm³	0,000299	56,45
82000	»	0,000561	46,82
40990	»	0,001004	41,15
20950	»	0,001710	35.80
15120	«	0,002151	32,52
6662	»	0,003787	25,23

CLORURO DI LITIO.

φ		$\varkappa$	Λ
90425	cm³	0,000240	21,66
40865	»	0,000399	16,29
22250	»	0,000560	12,47
12480	»	0,000757	9.72
8034	»	0,001013	8.14
3278	»	0,001623	5,32

La determinazione delle conduttività elettrolitiche conferma senz'altro la conclusione tratta provvisoriamente circa il potere ionizzante del γ-dimetilpirone.

L'ioduro di sodio sciolto in questo solvente ha una conduttività molecolare che è circa la metà di quella che esso possiede nell'acqua a uguale concentrazione ed alla temperatura di 18°. Veramente un confronto rigoroso non è possibile poichè le misure in dimetilpirone furono fatte alla temperatura di 137°. Noi sappiamo, in seguito alle bellissime esperienze di A. Noyes [1], che le conduttività molecolari dei sali sciolti nell'acqua crescono rapidissimamente con le temperature, in modo che, nel caso dei sali alcalini degli acidi forti, per un aumento di cento gradi la conduttività risulta circa quadruplicata.

Ma dette esperienze provano altresì che quasi sempre il grado di dissociazione diminuisce al crescere della temperatura, sicchè l'aumento delia conduttività è da ascriversi alla cresciuta mobilità ionica, che è in parte una conseguenza della diminuita viscosità del mezzo. Per quanto io non abbia eseguita la determinazione dell'attrito interno del dimetilpirone puro, pure non vi può essere alcun dubbio che esso sia molto più elevato di quello dell'acqua alla stessa temperatura, ciò permette di affermare, che a parità di grado di dissociazione e di temperatura le soluzioni pironiche dovranno naturalmente presentare conduttività assai inferiori di quelle delle soluzioni acquose.

Nei cinque elettroliti sperimentati conviene subito considerare a parte i primi due che sono gli ioduri ammonici sostituiti. Mentre i loro pesi molecolari trovati risultano di poco superiori alla metà di quelli teorici in modo da sembrare più fortemente dissociati di tutti gli altri, le loro conduttività molecolari sono quattro volte più piccole di quella dell'ioduro di sodio. Ciò non rende verosimile l'ipotesi che la piccolezza dei pesi molecolari trovati per via crioscopica sia dovuta soltanto alla ionizzazione.

Ben diversi sono i risultati ottenuti per gli altri elettroliti.

Secondo le mie misure crioscopiche l'ioduro di sodio dovrebbe possedere alle concentrazioni delle esperienze. un grado di disso-

[1] The electrikal conductivity of acqueous solutions - Arthur Noyes: Carnegie Istitution — Washington [1907] Journ. de Chimie. physique VI-505.

ciazione piuttosto elevato $\alpha = 0.56$, il bromuro di litio dovrebbe essere meno dissociato $\alpha = 0.38$, il LiCl in soluzione diluita avrebbe generalmente un peso molecolare quasi normale, ed alle più forti concentrazioni sembrerebbe essere associato. I valori delle conduttività molecolari si seguono in ordine inverso e confermano quindi le misure crioscopiche; sciegliendo per tutti e tre gli elettroliti diluizioni relativamente prossime ad essere uguali e che per esempio oscillino intorno a 3500 cm³ troviamo per NaI che $\Lambda = 29$, per LiBr che $\Lambda = 20$ e per LiCl che $\Lambda = 5,32$. Il fatto che uno stesso solvente sia dotato di potere ionizzante ed associante insieme non è nuovo nella letteratura. Zanninovich (1) trovò che l'acido formico dissocia fortemente i cloruri alcalini e polimerizza l'acido cloridrico e l'acido nitrico, Bruni e Manuelli (2) trovarono che il cianuro di etilene dissocia fortemente l'ioduro di tetraetilammonio ed associa l'acido salicilico e l'uretano, Walden (3) in un ordine affine di fatti, trovò che il bromo non dissocia elettroliti come KBr_3, $AlBr_3$, $SnBr_4$, $(CH_3)_4I$ ecc. e dissocia in modo elevatissimo composti di non evidente carattere salino come il pentabromuro di fosforo. Walden e Centnerszwer (4), trovarono che il cloruro potassico è ad un tempo ionizzato ed associato, come sembrerebbe essere il caso del cloruro di litio in dimetilpirone. Uno dei più gravi ostacoli che si oppose sempre allo studio del potere dissociante dei solventi non acquosi, sta nella grande difficoltà di determinare con qualche sicurezza il valore delle conduttività molecolari limiti. Talvolta tale determinazione è assolutamente impossibile e questo è appunto il caso del dimetilpirone. Nelle soluzioni più diluite da me preparate, ho dovuto spesso pesare quantità di sostanze non superiori ai quattro milligrammi: l'impiegare diluizioni ancora più spinte non sarebbe utile in vista della troppo grande influenza che gli errori sperimentali andrebbero assumendo nelle determinazioni, senza contare che la non ben precisata conduttività specifica propria del solvente, non potrebbe più essere trascurata rispetto a quelle delle soluzioni.

(1) Gazz. chim. ital. 26, I, 305.
(2) Ztschr. f. Elehtrochem. II, 860.
(3) Ztschr. Anorg. Chem. 25, 230 vedi anche Plotnihow Ztschr. physih. Chem. XLVIII, 229.
(4) Ztschr. anorg. Chemie 30, 145.

La concentrazione più piccola con cui ho sperimentato è, 0,005 normale circa, ciò non pertanto le serie della conduttività dei tre elettroliti non accennano a convergere verso alcun limite. Ciò rende impossibile non solo la misura diretta della conduttività Λ_x, ma anche il calcolo di esse per estrapolazione. Come è noto il grado di dissociazione di un elettrolita binario è dalla formula $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_x}$ non conoscendo Λ_x non è neppure possibile calcolare α. Si potrebbe, invece calcolarlo in base alle misure crioscopiche, ma nel caso presente il risultato non sarebbe attendibile, poichè abbiamo visto, almeno nel caso di LiCl, che la ionizzazione sembra essere accompagnata dall'associazione, inoltre, se nel caso delle soluzioni acquose assai diluite le geniali ricerche di Svante Arrhenius [1] dimostrarono una bellissima concordanza nei valori del grado di dissociazione degli elettroliti, determinati con misure osmotiche e con misure di conduttività, nel caso dei solventi non acquosi tale concordanza il più delle volte manca ed i fenomeni appaiono di molto più complessi.

Per rendere più completo lo studio del γ dimetilpirone come solvente, mi è sembrato opportuno di determinare il coefficiente di temperatura dell'energia superficiale molecolare.

Determinazione dell'energia superficiale molecolare.

Come è noto, la legge di Eotvös [2] afferma che l'energia superficiale molecolare di un liquido è una funzione lineare della temperatura, contata a partire dalla temperatura critica del liquido stesso, alla quale essa è uguale a zero.

La formola che esprime tale legge è:

$$\gamma V_m^{\frac{2}{3}} = K (\Theta - t)$$

in cui γ rappresenta la tensione superficiale, V_m il volume molecolare, Θ la temperatura critica del liquido, t la temperatura alla quale si fa la misura e K un coefficente che per tutti i liquidi costituiti di molecole semplici dovrebbe avere un valore oscillante tra 2,12 e 2,20. Nel caso in cui il liquido sia associato, il valore di K, che infine non è altro che il coefficente di tempera-

(1) Ztschr. physik. Chemie II, 491.
(2) Wied. Ann. 27, 452 a.

tura dell'energia superficiale molecolare ha valori tanto più bassi quanto più elevato è il grado di associazione del solvente.

Siccome la determinazione della temperatura critica di un liquido, specialmente se esso è una sostanza organica, è malagevole sempre e talvolta anche impossibile. così si suole determinare la tensione superficiale a due diverse temperature, distanti il più possibile l'una dall'altra, eliminando quindi l'incognita Θ tra le due equazioni che possono intavolarsi coi risultati numerici dell'esperienze.

Un elemento necessario per determinare la tensione superficiale di un liquido è il suo peso specifico alle temperature alle quali s'intende sperimentare.

Per eseguire adunque queste determinazioni mi sono valso del solito termostato ad ebollizione di liquido e di un picnometrico avente la capacità a 15° di 10 cm^3. Introdussi successivamente nel termostato prima dello xilolo bollente a 137° e poscia dell'anilina bollente a 183°: a queste temperature ho determinato la capacità del picnometro riempiendole fino al segno con mercurio. Pesando il picnometro prima e dopo l'introduzione del mercurio, potevo stabilire la quantità impiegata di questo liquido e quindi la capacità del recipiente. Tolto il mercurio ho portato a segno il picnometro con dimetilpirone, successivamente alle due temperature sopra indicate: pesando il picnometro prima e dopo ciascuna operazione. ho avuto il peso della sostanza impiegata, il quale diviso per il volume occupato a quella temperatura, mi ha dato i pesi specifici cercati.

Ecco i valori ottenuti.

$$P_{137^\circ} = 0.9953 \qquad P_{183^\circ} = 0,9483$$

Per l'esecuzione della misura della tensione superficiale alla temperatura di 137° e di 183° mi sono attenuto al metodo dell'ascensione capillare, usando il termostrato ad ebollizione di liquida. col dispositivo qualle appare nella figura che si trova in principio di questo lavoro. Tale dispositivo è essenzialmente uguale a quello impiegato da T. Renard e A P. Guye [1], esso è di applicazione assai semplice e ha dato sempre ottimi risultati.

Il capillare venne fornito esattamente calibrato, dalla casa Gundelach, il suo diametro interno è di mm. 0,3815.

[1] Journ. de Chimie physique V, 81.

Ho lavato il capillare prima con la miscela ossidante tiepida preparata di fresco, quindi con acqua distillata purissima, poscia l'ho seccato con una corrente d'aria secca, filtrata attraverso a del cotone idrofilo compreso. Ho fatto le letture con un catetometro, ho avuto cura tra una lettura e l'altra, di spostare replicatamente il menisco del dimetilpirone nell'interno del capillare, aspirando l'aria con un tubetto di gomma fissato alla squadretta laterale, che si vede nella figura verso destra.

Come è noto la tensione superficiale γ è data dalla formula:

$$\gamma = \frac{1}{2} hrpg$$

in cui h è l'ascensione capillare, r il raggio dei capillare, p il peso specifico della sostanza alla temperatura dell'esperienza, g l'accelerazione della gravità.

Ecco i risultati ottenuti in queste misure:

γ-DIMETILPIRONE.

t^0	h	$r.10^5$	p	γ	$\gamma V_m^{2/3}$
137°	3.304 cm.	1907,5 cm.	0,9933	30.76	767,1
183°	2.996 »	1907,5 »	0.9484	26,31	677,5

La differenza tra energie superficiali molecolari divise per la differenza tra le due temperature, dà il coefficiente K cercato.

$$K = \frac{\Delta\gamma V_m^{\frac{2}{3}}}{\Delta t} = 1,94$$

Da questa misura risulta che il liquido è quasi totalmente costituito di molecole semplici:

Volendo ora calcolare il fattore di associazione X in base alla nota formula:

$$X^{\frac{2}{3}} = \frac{2.22}{K}$$

si commette assai probabilmente un errore poichè come ha fatto notare Dutoit [1] non si può ammettere che i liquidi polimerizzati conservino lo stesso grado di complessità a tutte le temperature e perchè in taluni casi, il vapore di K è assai superiore a 2,12; nella serie delle aniline, per esempio, il valore delle costante è 2.40. In

[1] Journ. de Chimie physique I, 375.

generale i liquidi ad elevato punto di ebollizione e a grande attrito interno mostrano per K valori superiori a 2,20. questo è appunto il caso dimetilpirone che com'è noto bolle a 248°.

La conclusione che può trarsi da questa misura è che ad ogni modo il dimetilpirone è un liquido associato; prendendo per costente il valore 2.20 che è probabilmente ancora troppo piccolo, il valore del fattore di associazione è 1.21. Del resto la stessa elevatezza del calore specifico del solvente è un criterio di più per ritenere che esso sia realmente associato

CONCLUSIONE.

Le mie ricerche intorno alle proprietà del solvente da me studiato hanno portato alle seguenti conclusioni:

Il γ-dimetilpirone possiede una elevata costante crioscopica molecolare, il suo valore è risultato uguale a 58,7 dalla determinazione del suo calore latente di fusione, ed uguale a 64.6 dalla media di numerose determinazioni crioscopiche fatte impiegando sostanze organiche indifferenti ed assai stabiliti.

I pesi molecolari di sostanze organiche ossidrilate come l'acido benzoico ed il timilo, non risultarono superiori ai normali come avrebbe dovuto avvenire nel caso in cui il γ-dimetilpirone fosse un solvente associante come il benzolo, la naftalina ecc. ecc., essi risultarono invece leggermente inferiori, forse in conseguenza alla formazione di composti salini ionizzati, del soluto col solvente.

I pesi molecolari di alcuni elettroliti risultarono, eccettuato il cloruro di litio, assai inferiori ai pesi teorici; questo fatto per gli ioduri ammonici sostituiti non è in accordo coi valori delle conduttività molecolari. invece per ioduro di sodio. per il bromuro di litio e per il cloruro di litio i risultati delle misure crioscopiche confermano l'andamento di quelli avuti nelle determinazioni di conduttività. Anzi nel caso del LiCl. si ha persino un accenno ad una associazione molecolare.

Il γ-dimetilpirone è un liquido leggermente associato, come è risultato dalle misure dell'energia superficiale molecolare e del suo coefficiente di temperatura. ciò del resto è confermato dall'altezza del suo calore specifico. Di più esso è dotato di un notevole potere dissociante. Tale potere però si manifesta nel senso contrario a quello spiegato dall'acqua e così nelle serie dei sali aloidi

alcalini, il grado di dissociazione è massimo per l'ioduro di sodio, medio per il bromuro di litio, minimo per il cloruro di titio.

Questo fatto anche per l'importanza quantitativa delle differenze esistenti nei gradi di dissociazione dei detti sali, è una prova ulteriore della necessità di considerare il processo della ionizzazione tanto dal punto di vista fisico quanto da quello chimico.

Costanti fisiche del γ-dimetilperone
deteminate nella presente ricerca.

Peso specifico a 137°	0,9953
» » a 183°	0,9483
Cal. spec. del γ-dimetilpirone solido tra 0° e 100° . .	0.368
» » » liquido » 152,3° e 183° . .	0,550
Calore latente di fusione, in piccole calorie	560
Abbas. molec. della temp. di congel. per via calor. . .	58,7
» » » » » » crios. .	64,6
Tensione superficiale a 137°	30,76
» » a 183°	26.31
Energia superficiale molecolare a 137°	767.1
» » » a 183°	677,5
Coefficiente di temperatura $\frac{\Delta \gamma}{\Delta \varepsilon}$	1.94
Coefficiente di associazione molecolare	1,21 (?)

Sulla formazione di combinazioni complesse fra sali d'argento e di mercurio.

Nota di BICE FINZI.

(Giunta il 31 luglio 1911)

In alcune ricerche, fatte sulla solubilità del cloruro d'argento in presenza di sali mercurici (1), procedevo alla precipitazione del cloruro d'argento mediante soluzione di cloruro mercurico in quantità calcolata per la completa precipitazione dell'argento da soluzioni di nitrato, solfato, acetato d'argento. Avendo allora escluso

(1) Gazzetta Chimica ital., t. XXXII, pag. II.

che il cloruro d'argento non precipitato si trovasse in soluzione allo stato colloidale, come potevasi supporre per diverse ragioni che allora esposi, era interessante di proseguire nelle ricerche per stabilire in quale forma si trovi l'argento in quelle soluzioni. Perciò iniziai esperienze simili a quelle fatte pel cloruro d'argento per stabilire come avviene la solubilità del bromuro e del cloruro di argento in presenza di sali mercurici. Ma contemporaneamente Harry Morse [1], studiando la dissociazione dei sali aloidi di mercurio, esponeva risultati di esperienze che corrispondevano alle mie.

Rivolsi allora le mie ricerche allo studio della formazione di altri composti complessi fra sali d'argento e sali di mercurio.

Verrò ora esponendo le esperienze fatte ed i risultati ottenuti.

Ho sbattuto in agitatore, alla temperatura ordinaria, cloruro d'argento di recente precipitato con soluzione di solfato mercurico contenente gr. 3,586 % di sale, ed ho trovato che cc. 100 di questa soluzione sciolgono gr. 0.1158 di AgCl. Impiegando soluzione più concentrata di solfato mercurico, cioè al 4,27 %, ho trovato che cc. 100 ne sciolgono gr. 0,123.

La solubilità del cloruro d'argento aumenta dunque con l'aumentare della quantità del sale mercurico presente; ma osservando che nel 1° saggio gr. 100 di solfato mercurico vengono a sciogliere gr. 3,23 di AgCl e nel 2° saggio gr. 100 di solfato mercurico vengono a sciogliere solo gr. 2,89 di AgCl, risulta di conseguenza che la condizione più favorevole per ottenere la maggior quantità possibile di cloruro d'argento sciolto è di avere grande quantità di sale mercurico e contemporaneamente grande diluizione rispetto all'argento.

Ho mescolato soluzioni titolate di solfato d'argento e solfato mercurico preparate in modo che i due sali si trovassero in quantità equimolecolari, ed ho poi aggiunto l'acido cloridrico teoricamente necessario per la completa precipitazione dell'argento, cioè in questo rapporto:

$$Ag_2SO_4 + HgSO_4 + 2HCl$$

Feci la mescolanza impiegando cc. 125 di soluzione N/10 di solfato d'argento contenenti gr. 0.39 di sale e cc. 25 di soluzione N/10 di

[1] Zeitsch. für Physik. Chemie XLI p. 709.

solfato mercurico contenenti gr. 0,37 di sale; ho diluito con cc. 25 di acqua e poscia ho aggiunto cc. 25 di acido cloridrico $^{N}/_{10}$ contenenti gr. 0,09125 di acido. Il saggio aveva così il volume totale di cc. 200; fu lasciato a sè alla temperatura ordinaria per 24 ore e raccolsi poi il cloruro d'argento precipitato. La quantità calcolata era di gr. 0,3586 e la quantità trovata fu di gr. 0,2963.

Lo stesso saggio fatto con soluzioni più concentrate in modo di avere un volume totale di cc. 143, anzichè di cc. 200, ha dato gr. 0.3001 di cloruro d'argento, proporzione alquanto maggiore di quella ottenuta precedentemente.

Portando invece lo stesso saggio a volumi maggiori, la quantità di cloruro argentico che precipita va diminuendo sensibilmente.

Ho fatto altre precipitazioni dell'argento in mescolanze preparate con una quantità costante di solfato d'argento, uguale a quella impiegata precedentemente, e con solfato mercurico in diverse proporzioni, ossia impiegando $^1/_2$, 2, 3, 4, 5 volte la quantità di sale mercurico adoperata nei saggi precedenti.

L'acido cloridrico aggiunto era quello teoricamente necessario per la completa precipitazione dell'argento, ed il volume totale di cc. 200.

Questi sono i risultati ottenuti:

Ag_2SO_4 gr.	$HgSO_4$ gr.	Ag Cl precipitato gr.	Ag Cl calcolato gr.	Ag Cl sciolto gr.
0.390	0,185	0,3086	0,3586	0,0500
»	0,370	0,2963	»	0,0623
»	0.740	0.2528	»	0,1058
»	1,110	0.2370	»	0,1216
»	1.480	0,2380	»	0.1206
»	1,850	0,2278	»	0.1308

Da questi risultati si rileva che la solubilità del cloruro d'argento cresce con l'aumentare del mercurio, ma non proporzionalmente ad esso.

La soluzione di solfato mercurico impiegata in questi saggi conteneva acido solforico nella quantità necessaria per tenere sciolto il sale. Però era da prevedere che anche l'acido libero presente dovesse influire su le condizioni di precipitazione dell'argento E infatti ho riscontrato che, aumentando la quantità dell'acido solforico la solubilità del cloruro d'argento cresce.

I liquidi filtrati per raccogliere il cloruro d'argento danno precipitato tanto per opera dell'acido cloridrico e dei cloruri, che per opera del nitrato d'argento; ma non forniscono precipitato per opera di solfati, nitrati, acetati alcalini, mentre nei liquidi ottenuti dalla precipitazione del cloruro d'argento da' suoi sali con cloruro mercurico quei sali alcalini producono un intorbidamento [1]. Liquidi che precipitano sia per opera dell'acido cloridrico che del nitrato d'argento ottenne Stas [2] aggiungendo in quantità opportune acido cloridrico in soluzioni di nitrato d'argento, ma in condizioni di fortissime diluizioni.

In tutte queste precipitazioni fatte aggiungendo l'acido cloridrico $^N/_{10}$ a poco a poco, ho notato che le prime porzioni di questo davano un inalbamento che tosto si dileguava lasciando il liquido perfettamente limpido, e che la quantità di acido che potevo aggiungere prima di avere inalbamento stabile aumentava con l'aumentare della quantità di sale mercurico che era presente. Feci perciò alcuni saggi impiegando proporzioni di sale mercurio assai maggiori di quelle delle determinazioni precedenti, ed ho trovato che la massa resta perfettamente limpida, e tale si conserva, anche con l'aggiunta di quantità di acido cloridrico assai più grandi di quelle che teoricamente ci vorrebbero per precipitare tutto l'argento. Di più, operando in ambiente molto diluito, si può aggiungere anche una grandissima quantità di acido cloridrico senza che apparisca neppure il passeggero intorbidamento che si aveva invece nei saggi più concentrati.

*
* *

Esperienze simili a quelle citate ho fatto per studiare la solu-

(1) Gazz. chim. ital. t. XXXII.
(2) Comptes Rendus 73.

bilità del cloruro d'argento in altri sali mercurici. quali il nitrato. l'acetato ed ho constatato che il cloruro d'argento già preparato si scioglie in quei sali. E ancora, mescolando soluzioni di sali d'argento con soluzioni di nitrato e di acetato mercurico. la precipitazione dell'argento avviene incompletamente per opera della quantità calcolata in acido cloridrico, e fatti simili a quelli citati per le mescolanze di solfato mercurico e solfato d'argento si verificano anche in queste mescolanze sia riguardo ai diversi rapporti in cui si trovano i due sali, sia riguardo alla loro concentrazione.

Qualche tentativo ho fatto per vedere se mi era possibile di separare da questi liquidi qualche nuovo prodotto di composizione simile a un nitrato argentomercurico $_2AgNO_3 . Hg(NO_3)_2$ già noto (1). Fino ad ora non ho però avuti risultati soddisfacenti: e si capisce facilmente quali difficoltà pratiche si devono incontrare quando si pensa che si tratta di liquidi contenenti acidi liberi, sali diversi, fra i quali abbondantissimi quelli di mercurio e contenenti invece in quantità relativamente esigue l'elemento Ag che è quello sul quale specialmente convergono le ricerche.

*
* *

Le esperienze e le osservazioni sinora fatte sono ancora insufficienti per tentare una interpretazione di questi fatti e le indagini in proposito devono essere proseguite anche con altri mezzi, specialmente di natura fisicochimica. Però fin d'ora mi pare si possa ammettere che quando soluzioni di sali d'argento vengono in presenza di sali murcurici. l'argento non si trovi più ionizzato come lo è invece solitamente ne' suoi sali. E pel fatto che in presenza di quantità assai grandi di sali mercurici non si osserva nessun intorbidamento neanche fugace, per l'aggiunta di acido cloridrico, si può supporre che già nella mescolanza dei due sali si formi una combinazione complessa in cui l'argento non è più riconoscibile alla sua reazione con acido cloridrico. Tale combinazione deve però essere stabile solo entro certi limiti di diluizione e di acidità; di fatto l'aggiunta di eccesso di acido cloridrico determina la separazione di cloruro d'argento.

Pel fatto poi che il cloruro d'argento di recente precipitato si

(1) Gmelin III, pag. 1000 (Berzelius Lehrb).

sciog ie direttamente nei sali mercurici, si può ammettere che anche il cloruro d'argento formi combinazioni complesse coi sali mercurici e che combinazioni simili si formino nelle mescolanze di sali solubili di mercurio e di argento per l'aggiunta di conveniente quantità di acido cloridrico, a spese del cloruro d'argento che dovrebbe separarsi e resta invece sciolto.

Werner e Gubser [1] per spiegare la incompleta precipitazione dell'argento da' suoi sali per opera del cloruro cromico, ammettono l'esistenza di un ione complesso $\binom{CrCl_4}{4H_2O}'$; sono pure ammessi ioni complessi di questa forma [2]:

$$(Ag_2I_4)'' \quad (AgI_4)''' \quad \{Ag(NO_2)_2\}' \text{ ecc.}$$

Con i risultati che io ho fino ad ora ottenuti non sarebbe possibile di stabilire la composizione degli ioni complessi che indubbiamente forma l'argento nelle suesposte condizioni; ho quindi intraprese ricerche, che spero prossimamente pubblicare, le quali tendono a quello scopo.

Parma, Laboratorio Chimico-farmaceutico della R. Università.

Alcune nuove combinazinazioni basiche argento-mercuriche.

Nota di BICE FINZI.

(Giunta il 31 luglio 1911).

Nello studiare la solubilità del cloruro d'argento in presenza di sali mercurici [3] feci qualche tentativo per isolare qualche combinazione complessa fra sali d'argento e di mercurio.

E per mettermi nelle condizioni più semplici, per evitare cioè la presenza di acidi liberi e di anioni di sali diversi, ho pensato di impiegare ossido giallo di mercurio, anzichè sali mercurici e sali solubili d'argento.

(1) Zeitsch. für An. Chem. V, 38.
(2) Bodländer ed Eberlein-Zeitsch. An. Chem. 39, 208, 1904.
(3) Gazz. chim. it., t. XXXII, p. II.
Gazz. chim it., XLI. Sulla formazione di combinazioni complesse fra sali d'argento e di mercurio.

Ho constatato che sbattendo ossido giallo di mercurio con soluzioni di sali d'argento quali il nitrato. il solfato, l'acetato, una certa quantità di mercurio entra in soluzione. Questa solubilità aumenta sbattendo l'ossido giallo con soluzioni argentiche calde; perciò ho operato alla temperatura del bagno-maria con soluzioni argentiche di titolo diverso.

Ho sperimentato la solubilità dell'ossido giallo alla temperatura del bagno-maria nella soluzione di solfato d'argento quasi satura a freddo. avente cioè la concentrazione dei 0.394 °/₀ ed ho trovato che cc. 100 di questa soluzione contenenti gr. 0.394 di solfato argentico sciolgono gr. 0.0408 di mercurio. La determinazione del mercurio fu praticata precipitandolo con acido solfidrico dopo aver separato l'argento con eccesso di acido cloridrico.

Da questi risultati si rileva che gr. 100 di sale argentico, alla stessa concentrazione, scioglierebbero gr. 13 di mercurio.

Il liquido lasciato alla temperatura ordinaria qualche giorno deposita lentamente una polvere di color bianco sporco. che alla luce si scompone con rapidità annerendo e che non potei analizzare perchè in quantità piccolissima.

Sempre alla temperatura del bagno-maria ho sbattuto soluzioni $^N/_{10}$, $^N/_{100}$, N di nitrato d'argento ed ho determinato la quantità di mercurio sciolto operando nel modo già sopra indicato. La quantità di solfuro mercurico precipitato da cc. 100 della soluzione $^N/_{10}$ è di gr. 0,0356: quella ottenuta da cc 100 della soluzione $^N/_{10}$ è di gr. 0.0307 e quella ottenuta dalla soluzione normale è, in proporzione della quantità del sale argentico presente. inferiore alle precedenti.

Da questi risultati resterebbe provato che la solubilità dell'ossido mercurico non aumenta proporzionalmente alla quantità del nitrato d'argento presente, ma aumenta invece assai più con la diluizione del medesimo. Infatti gr. 1,7 di nitrato d'argento contenuti in cc. 100 della soluzione $^N/_{100}$ sciolgono gr. 0,03 di mercurio, mentre gr. 0,17 contenuti in cc. 100 della soluzione $^N/_{100}$ sciolgono gr. 0 0246 di mercurio. Nel liquido $^N/_{10}$ adunque gr. 100 di sale argentico scioglierebbero gr. 1.8 di mercurio e nel liquido $^N/_{100}$ invece gr. 100 di sale argentico scioglierebbero gr. 15,6 di mercurio.

La solubilità dell'ossido giallo di mercurio in acetato d'argento alla temperatura della ebollizione appare maggiore che negli altri

sali d'argento, ma diventa assai più piccola invece quando si sperimenti con gli stessi liquidi alla temperatura ambiente. Ho trovato infatti che cc. 100 di soluzione di acetato d'argento contenenti gr. 0,967 di sale sbattuti con ossido giallo alla temperatura ordinaria sciolgono gr. 0,01103 di mercurio, cosicchè gr. 100 di acetato argentico nelle stesse condizioni sciolgono solamente gr. 1,137 di mercurio.

* * *

Nelle esperienze citate ho sempre riscontrato che le soluzioni argentiche divengano nettamente alcaline dopo il trattamento con l'ossido giallo, la qual cosa mi ha fatto ritenere subito che in tali condizioni si avesse la formazione di combinazioni complesse fra il sale d'argento e l'ossido giallo, combinazioni di natura basica. Nel caso del solfato e del nitrato d'argento ho anche riscontrato che il sale d'argento conserva sempre il suo titolo inalterato dopo il trattamento con l'ossido mercurico e perciò ho escluso senz'altro la possibilità che fra il sale d'argento e l'ossido giallo avvenga un semplice scambio del metallo.

Diversamente si comporta l'acetato d'argento, e ciò era da prevedere trattandosi in questo caso di un sale ad acido organico; nella parte indisciolta infatti insieme con l'ossido mercurico eccedente si trova anche dell'argento, e il titolo della soluzione argentica diminuisce. Però il mercurio che entra in soluzione e l'argento che da questa si separa non sono in rapporti tali da ammettere che fra ossido giallo e acetato d'argento avvenga un semplice scambio del metallo.

Ho fatto tentativi per isolare qualche nuovo prodotto dai liquidi aventi le concentrazioni sopra dette e potei anche pensare di averne ottenuto uno, trattando una soluzione $^{N}/_{500}$ di solfato di argento con eccesso di ossido giallo alla ebollizione per qualche minuto. Il filtrato, che aveva reazione nettamente alcalina, inacidito leggermente con acido solforico, dava un precipitato polveroso giallo, solubile in eccesso di acido solforoso, e in acido cloridrico. Questa polvere gialla però non conteneva argento e perciò, molto probabilmente, trattavasi semplicemente di un solfato basico di mercurio.

Ho rivolto allora, con miglior risultato, le mie ricerche su liquidi di maggior concentrazione. Essendo il solfato d'argento poco

solubile, ho impiegato senz'altro soluzioni di questo sale sature a freddo; ho portato il liquido alla ebollizione ed ho aggiunto poco a poco l'ossido giallo di recente precipitato e conservato umido, fin che se ne scioglieva, ed anche un poco in eccesso. Dopo 10 minuti circa di ebollizione filtravo a caldo e lasciavo il liquido a sè alla temperatura ambiente. Moltò lentamente, nel corso di sei o sette giorni in tali condizioni si deposita un prodotto cristallino. La quantità che di tale prodotto si separa da un litro circa di liquido è piuttosto scarsa, cioè di qualche decigramma, perciò per ottenerne in quantità sufficiente per l'analisi (sempre impiegando un litro circa di soluzione di solfato d'argento) bisogna fare diverse preparazioni. Però si può anche utilizzare più volte l'acqua madre da cui si sono separati i cristalli ripetendo il trattamento all'ebollizione con l'ossido giallo.

Tale prodotto cristallino è di color giallo chiaro e visto con lente di ingrandimento appare costituito da aggruppamenti irregolari di tavolette a contorno rombico. Ai saggi qualitativi mostra contenere argento, mercurio, acido solforico. Esposto alla luce si decompone abbastanza rapidamente ed annerisce; per la sua poca stabilità non si può perciò conservare a lungo, bene però si conserva al buio sotto il liquido stesso da cui si è separato. È solubile nell'acido nitrico, nell'acido solforico; insolubile nell'acqua per azione della quale si decompone anche a freddo, perciò per purificarlo lo si deve lavare solo una volta o due molto rapidamente e spremerlo subito fra carta.

Ho sottoposto all'analisi il prodotto così preparato e disseccato sull'acido solforico fino a peso costante. Ho sciolto un peso determinato della sostanza nella quantità appena necessaria di acido nitrico scaldando sul b. m., poi ho diluito e trattato con acido cloridrico in eccesso per separare tutto l'argento. Raccolto il cloruro d'argento precipitato, ho fatta la determinazione del mercurio nel filtrato precipitandolo con acido solfidrico e, dopo aver separato il solfuro mercurico, ho determinato l'acido solforico sotto forma di solfato di bario. Il lieve eccesso di acido solforico trovato in queste determinazioni devesi indubbiamente al fatto che l'acido nitrico e l'acido cloridrico, presenti nel liquido quando si fa il trattamento con acido solfidrico per precipitare il solfuro mercurico ossidano in parte l'acido solfidrico stesso formando acido solforico.

Di confronto ho fatta la determinazione dell'acido solforico anche direttamente sul prodotto senza la separazione del mercurio e dell'argento. Anche in questo modo per altro non si può essere esattissimi poichè necessariamente bisogna precipitare il solfato di bario in presenza di acido nitrico e di più il solfato di bario trascina sempre con sè un poco di argento, il quale si riconosce pel fatto che, calcinando il solfato di bario, esso annerisce.

All'analisi ottenni risultati che si avvicinano molto ai valori calcolati per la seguente formola: — $Ag_2SO_4 . HgO$.

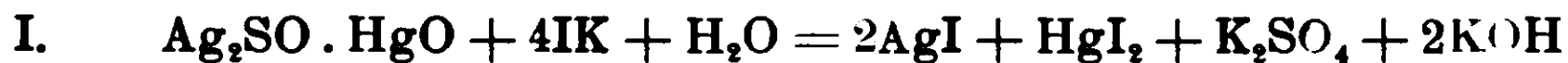
In 100 parti.

	Calcolato	Trovato		
		I	II	III
Ag	40,90	40,64	40,62	—
Hg	37.88	38,13	37,93	—
SO_3	15,15	15,82	15,64	15.06

A conferma di questa composizione ho anche provato, e con buon esito, le reazioni che il prodotto medesimo dà con ioduro potassico e con iposolfito di sodio.

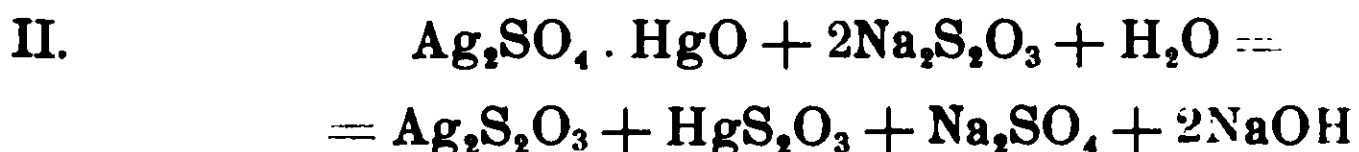
Ho creduto opportuno servirmi delle reazioni analizzatrici dei composti mercuriammonici applicate da L. Pesci ed allievi nello studio dei composti mercuriammonici, reazioni che avvengono per trattamento di tali composti specialmente con ioduri o bromuri alcalini o con iposolfito di sodio, dando luogo ad una alcalinità corrispondente alla basicità del sale.

Nel mio caso, dato che in realtà la composizione centesimale del prodotto corrispondesse alla formola da me calcolata, le reazioni dovevano compiersi nel senso delle equazioni qui sotto indicate:

I. $$Ag_2SO . HgO + 4IK + H_2O = 2AgI + HgI_2 + K_2SO_4 + 2KOH$$

e cioè 100 parti di sale producono una alcalinità che per essere neutralizzata richede 13,80 parti di acido cloridrico (indicatore: fenolftaleina).

Nei saggi fatti ho avuti questi risultati:

	Calcolato per $Ag_2SO_4 . HgO$	Trovato		
		I	II	III
HCl	13,80	13,87	13,37	14.14

II. $$Ag_2SO_4 . HgO + 2Na_2S_2O_3 + H_2O = $$
$$= Ag_2S_2O_3 + HgS_2O_3 + Na_2SO_4 + 2NaOH$$

Anche in questa reazicne si calcola che 100 parti di sostanza diano una alcanilità che verrebbe neutralizzata da 13,80 parti di acido cloridrico.

Il risultato ottenuto è il seguente:

Calcolato per $Ag SO_4 . HgO$: HCl 13,80; trovato: HCl 13.60.

Dall'analisi ponderale e dalle due reazioni citate non resta, a mio avviso, alcun dubbio sulla composizione di questo prodotto.

Devo però aggiungere che con molta probabilità, cambiando le condizioni di concentrazione o di temperatura, si potranno ottenere anche altre combinazioni. E infatti ho già notato che in alcune preparazioni, per condizioni speciali sfuggite alla mia osservazione, si è avuta la seperazione di una polvere di color rosso intenso, molto aderente alle pareti del recipiente in cui si forma: questa polvere rossa, anche esaminata al microscopio, non appare cristallina.

Non mi è stato possibile ancora di ottenerne in quantità sufficiente per l'analisi e perciò devo ora ricercare le condizioni opportune per la sua formazione.

*
* *

Come ho sopra detto, ho constatata la solubilità dell'ossido giallo di mercurio anche nelle soluzioni di nitrato d'argento. Da soluzioni diluite di questo sale non ho potuto separare nessun prodotto che dimostrasse essere una combinazione complessa di argento e mercurio. Trattando invece una soluzione circa doppio normale di nitrato d'argento alla ebollizione con ossido giallo di mercurio aggiunto a poco a poco fin che si scioglie, filtrando e lasciando a sè, lentamente si depositano dei ciuffetti di aghi di color giallo rosso che alla lente di ingrandimento si presentano in aggruppamenti radiali di cristalli aghiformi.

Questo prodotto cristallino all'analisi dimostra contenere argento, mercurio, acido nitrico. Alla luce si decompone ed annerisce. È solubile in acido nitrico, in acido solforico; con l'acqua invece si decompone e perciò, per purificarlo, si deve lavare con alcool.

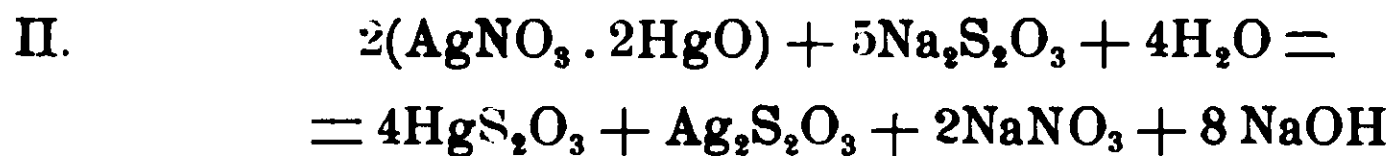
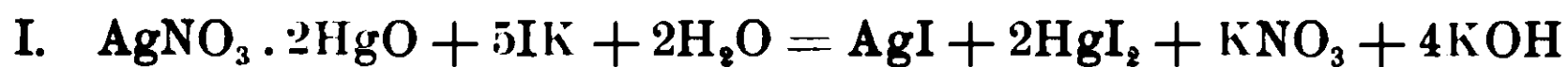
Ho proceduto all'analisi del prodotto lavato con alcool e seccato sopra l'acido solforico. In 100 parti di sostanza:

Calcolato: Ag 17.94: Hg 66,11; N 2,30.

Trovato : Ag 18,03; Hg 65,05; N 2,20.

Con ioduro di potassio e con iposolfito di sodio si hanno anche con questo composto reazioni simili a quelle citate per il solfato:

I. $AgNO_3 . 2HgO + 5IK + 2H_2O = AgI + 2HgI_2 + KNO_3 + 4KOH$

II. $$2(AgNO_3 . 2HgO) + 5Na_2S_2O_3 + 4H_2O =$$
$$= 4HgS_2O_3 + Ag_2S_2O_3 + 2NaNO_3 + 8 NaOH$$

L'alcalinità che si produce in queste reazioni è tale che per 100 parti di sostanza si richiedono 24-25 parti di acido cloridrico.

I risultati avuti sono i seguenti:

	Calcolato	Trovato	
		I	II
HCl	24,35	23,45	23,74

Nella preparazione di questo prodotto, per ulteriore trattamento dell'acqua madre con ossido giallo, si ottengono anche altri prodotti dei quali non ho ancora potuto ben definire le condizioni di preparazione.

Questi composti si presentano ben cristallizzati e nettamente distinti pel colore e mi riserbo di analizzarli.

Parma, Istituto Chimico-farmaceutico della R. Università.

Direttore Responsabile **Emanuele Paternò.**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

Intorno ai metodi di analisi degli ossidi superiori del piombo e di alcune reazioni chimiche dei sali di piombo.

Nota del dott. A. CHWALA e E. COLLE.

(Giunta il 27 maggio 1911).

Avendo notato nelle titolazioni del biossido di piombo e del minio, delle differenze notevoli a seconda dei vari metodi proposti, abbiamo creduto utile studiarne le cause per vedere quale dei metodi sia da preferire.

Il Diehl, basandosi sul principio che il biossido di piombo, in presenza di un acido. scompone ioduro di potassio liberando l'iodio, propose di trattare il biossido di piombo con acido acetico, ioduro di potassio ed acetato sodico (quest'ultimo per mantenere in soluzione il ioduro di piombo che si forma), e dosare poi lo iodio reso libero con soluzione titolata di iposolfito senza fissare le proporzioni dei vari reagenti che entrano in azione.

Altri autori. pure servendosi di questo metodo, hanno creduto conveniente fissare le proporzioni dei reattivi usati nella reazione, non si sono curati però di spiegarne la ragione e la convenienza delle modificazioni.

Stabilire a priori le cause degli errori e giudicare quale dei risultati fosse più esatto, non era cosa troppo facile e abbiamo perciò preso in considerazione molti metodi, sperimentandoli con numerose determinazioni e mettendo in rilievo i vantaggi e gli svantaggi.

Come vedremo. i metodi Lux e Fresenius, e quello all'acqua ossigenata, danno risultati costanti e uguali fra loro, mentre quelli iodometrici variano col variare la durata della reazione, coll'aumentare o diminuire delle quantità di acetato sodico o di acido acetico, messi in reazione, e con differenze così rilevanti, da essere costretti ad attribuirle a reazioni chimiche secondarie e ben determinate. Come abbiamo preveduto e poi praticamente dimostrato nelle determinazioni iodometriche (fuori quella del Liebig) si formano principalmente estere metilacetico in tutte le condizioni, ma in quantità tanto minore, quanto meno acido è l'ambiente, oppure

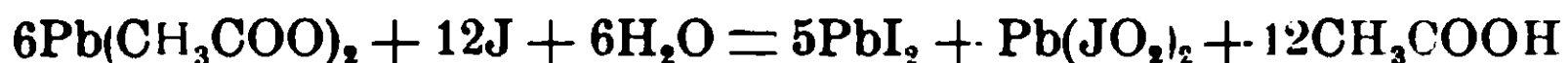
iodati, quando si hanno soluzioni analiticamente neutre o alcaline [1] (p. e. metodo Diehl-Topf). La presenza del iodato che sembrerebbe in contraddizione coi fatti ben noti che tale composto non può sussistere in presenza di un ioduro e di un acido, può rendersi possibile quando si consideri l'ambiente nel quale si è formato.

Il Sammet [2] in un suo lavoro di fisico chimica, ha dimostrato l'equilibrio fra il iodato ed il ioduro.

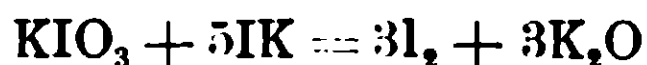
$$JO_3 + 5I + 6H = 3J_2 + 3H_2O$$

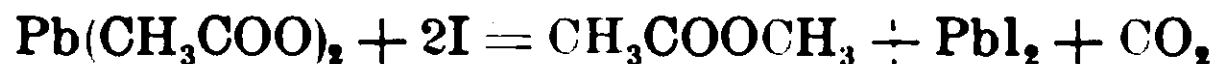
ed ha trovato che gl'ioni iodati possono esistere in piccole quantità accanto agl'ioni ioduri, se la concentrazione degl'ioni H è inferiore alla concentrazione 10^{-7}.

Analogo sarebbe il caso per l'equazione:

$$6Pb(CH_3COO)_2 + 12J + 6H_2O = 5PbI_2 + Pb(JO_3)_2 + 12CH_3COOH$$

Usando le proporzioni proposte da Diehl-Topf [3], che vedremo dopo, si forma appunto un ambiente analiticamente alcalino essendo gl'ioni H dell'acido acetico resi inattivi dell'eccesso di acetato sodico.

Seguendo dunque le proporzioni di questi autori, si forma prima principalmente iodato, e quindi prolungando l'azione del iodio, sull'acetato di piombo, si forma anche estere metilacetico. E' sottinteso che basta una minima quantità di iodato, per causare forti perdite corrispondendo una molecola di iodato a 6 atomi di iodio.

$$KIO_3 + 5IK = 3I_2 + 3K_2O$$

In presenza invece di molto acido acetico, tende a formarsi più facilmente l'estere metilacetico, secondo:

$$Pb(CH_3COO)_2 + 2I = CH_3COOCH_3 + PbI_2 + CO_2$$

Di quest'ultima reazione, che acquista una importanza nel campo della chimica organica, parleremo in un'allra nota che uscirà più tardi. Seguendo ora i varii metodi proposti per il dosamento

[1] Analiticamente neutro è quando $H+ = [10^{-7}]$.
Analiticamente alcalino è quando $H < [10^{-7}]$.

[2] Zeitschrift für physikalische Chemie 53 pag. 642 anno 1905.

[3] Parlando di metodo Diehl-Topf, noi intendiamo sempre del metodo qual'è descritto nel Treadwell.

del biossido di piombo. dimostreremo come abbiamo riscontrate le varie reazioni che crediamo siano la causa degli errori lamentati.

Metodo Diehl-Topf — (Vedi Treadwell chimica quantitativa, voi. II pag. 530. Edizione italiana) gr. 0.5 circa di sostanza s'introducono in un matraccio Erlenmeyer insieme con gr. 1.2 di ioduro di potassio gr. 10 di acetato di soda cristallizzato e 5 cc. di acido acetico al 5 $^0/_0$ agitando fino a tanto che non si vedono più delle particelle scure di perossido di piombo indecomposto; si diluisce allora con acqua fino a 25 cc. e si titola lo iodio che fu messo in libertà con una soluzione decinormale di iposolfito di sodio.

La decomposizione del biossido di piombo è molto lenta e precipita sempre il ioduro di piombo il quale richiede, ancora, per disciogliersi completamente, dai 10 ai 20 grammi di acetato sodico.

Un campione di biossido di piombo al 95.56 $^0/_0$ è risultato invece, seguendo detto metodo, al 94.13 $^0/_0$, ed infine. dopo lunga digestione al 90.78 $^0/_0$.

In quest'ultimo caso indubbiamente si era determinata la formazione dell'estere. poichè anche per aggiunta di altro acido non fu possibile ricuperare lo iodio perduto, cosa che sarebbe avvenuta se si fosse trattato di formazione di solo iodato.

Titolazioni Diehl-Topf.

Numero del campione	Quantità della sostanza	Finezza della polvere	IK gr.	CH_3COONa gr.	CH_3COOH ccm.	Acqua ccm.	Temperatura gradi	Durata della reazione ore	Consumo iposolfito soluzione n/10 ccm.	Titolo in biossido di piombo %	OSSERVAZIONI
2	0.5	comune	1,2	20	5	200	—	16	39,4	94,12	
2	0,5	»	1,2	20	5	200	—	16	39,4	94,12	
2	0,5	»	1,2	20	5	200	42	26	39	93,17	
2	0,5	»	1,2	20	5	200	42	50	38	90,78	
2	0,5	»	1,2	20	5 al 10 %	200	42	16	39,4	94,12	Aggiungendo gr. 0,2 di $KClO_3$
2	0,5	»	1,2	20	5 al 10 »	200	40	16	39,3	93,73	» » 0,2 di $PbCl_2$
2	0,5	»	1,2	20	5	200	40	16	39,4	94,12	» » 0,2 di $KClO_3$
2	0,5	»	1,2	20	5	260	40	16	39,4	94,12	« » 0,2 di $PbCl_2$
2	0,5	setacciato	1,5	30	5	200	40	5	39,5	94,36	Aumentando IK e acetato sodico
2	0,5	comune	1,2	30	5 al 50 »	100	40	40 minuti	39,5	94,36	Aumentando la concentr. dell'acido acetico e la quantità di acetato sodico la reazione avviene più rapidamente
2	0,5	»	1,2	30	5 HCl 5 »	400	40	10	39,6	94,60	
2	0,5	»	1,2	30	5 » 5 »	300	40	20	39,5	94,36	
2	0,5	»	1,2	30	5 al 5 »	300	40	16	39,5	94,36	Aggiungendo cc. 1 HCl concentrato
2	0,5	»	1,2	30	5 al 5 »	300	40	16	39,6	94,60	» » 2 » »
2	0,5	»	1,2	30	5 al 5 »	300	40	16	39,6	94,60	» » 5 » »
2	1.0	»	2,4	40	5 al 5 »	500	40	80	39,3	93,73	Titolato sopra una parte aliquota (cc. 250)
									39,4	94,12	» » 250 cc. aggiungendo 5 ccm. di HCl concentrato

Il Joshua (1) applicando questo metodo, usa per il perossido di piombo, acido acetico al 50 % invece che al 5 %, ma i vantaggi che si hanno non sono notevoli all'infuori di una più sollecita decomposizione e di un leggero aumento di titolo (2).

Il *Reinisch* (Centralblatt 1907, I. 993) « gr. 2,5 di minio li tratta con una soluzione di 6 grammi di ioduro di potassio in 100 cc. di acqua, 25 cc. di acido acetico al 33 % e 60 gr. di acetato sodico e diluisce poi tutto con acqua sino a 300 cc. ».

Anche secondo quest'autore abbiamo la separazione di ioduro di piombo, e quantunque la decomposizione del biossido di piombo, avvenga in un tempo minore che non nei precedenti casi, il titolo è sempre più basso del reale.

(1) Inauguraldissertation Zurigo, 1906, pag. 21.

(2) generalmente abbiamo impiegato 15 o 16 ore per la decomposizione del nostro biossido di piombo. Notiamo, che il Joshua per la determinazione del *minio*, adopera relativamente molto più acido che non per la determinazione del biossido di piombo e che quindi la prescrizione per il minio ha tutti i vantaggi e svantaggi dei metodi con eccesso di acido come per esempio i metodi Milbauer, Marchesi ecc.

Reinisch.

Numero del campione	Sostanza grammi	Finezza della polvere	CH_3COONa gr.	CH_3COOH al 33 % ccm.	Acqua ccm.	Temperatura c°	Iposolfito soluzione n/10 consumati ccm.	Durata della reazione ore	Titolo in PbO_2 %	OSSERVAZIONI
2	1	comune	60	25	500	ordinaria	15,5	3	92,57	Le soluzioni furono fatte sopra una parte aliquota (ccm. 100).
							15,5	5	92,57	
	1	»	60	25	500	35-40° per 30 minuti	15,4	7	91,97	come sopra
							15,4	7	91,97	
13	2,5	»	60	25	500	ordinaria	9,4	5	22,45	» »
							9,4	5	22,45	
	2,5	»	60	25	500	35 40°	9,3	5	22,22	» »
							9,3	5	22,22	
15	1	»	60	25	1000	ordinaria	38,5	8-9	91,98	Titolato sopra 500 ccm.
							38,55	8-9	92,10	» » » » dopo aggiunti cc. 10 di acido cloridrico diluito.

Date le proporzioni di acido acetico e acetato, impiegate da Diehl-Topf, come abbiamo detto l'ambiente può considerarsi analiticamente alcalino, o meglio neutro, e dovrà perciò formarsi dell'iodato. Per confermare questo, abbiamo fatto dei saggi sia qualitativi, come quantitativi: gr. 2 di PbO_2 trattati con gr. 2 di ioduro potassico e cc. 25 di acqua, e lasciati digerire per 16 ore, tempo normalmente impiegato nelle titolazioni sec. Topf. hanno fornito una soluzione acquosa, la quale liberata dall'iodio con ripetute estrazioni con cloroformio, precipitava per aggiunta di nitrato di bario. Tale precipitato era poco solubile in acido cloridrico, spostava l'iodio per aggiunta di ioduro potassico ed acido. Non era però possibile avere questo iodato di bario chimicamente puro quantitativamente, dato che il biossido di piombo, messo nelle condizioni per le determinazioni iodometriche, molto probabilmente forma dell'acido piombico che con $Ba(NO_3)_2$ dà piombato di bario come risulta dalle ricerche fatte in proposito. Trattando del biossido di piombo, o minio con acetato sodico e acqua, sia a freddo, come a temperatura più elevata senza però prolungare l'ebollizione, si ottiene una soluzione che a parte precipita con $Ba(NO_3)_2$ piombato di bario.

La presenza dell'acido acetico in piccola quantità, soluzione acquosa, non ostacola la formazione di questo sale che probabilmente è un piombato.

L'ebollizione prolungata impedise la formazione di questo composto che siamo riusciti preparare in piccola quantità, dopo ripetuti trattamenti di grandi quantità di minio o biossido di piombo con acetato sodico e precipitandolo poi con nitrato di bario.

Questo esperimento è riuscito con difficoltà essendo pochissimo il precipitato che abbiamo potuto raccogliere.

Ad ogni modo è stato sufficiente per confermare la supposizione esposta.

Raccolto circa gr. 0.5 di questo composto ben lavato e asciugato, spostava l'iodo dall'ioduro di potassio, consumava cc. 4 di acido ossalico, soluzione normale, e conteneva bario e piombo. Da 10 grammi di biossido di piombo, trattato secondo Topf, e lasciate digerire per 48 ore abbiamo separato gr. 0.277 di una polvere bianca, che per la massima parte conteneva iodato di bario, e in piccolissima parte, piombato di bario, oltre una traccia di ioduro di bario.

Della presenza dell'iodato non c'era da dubitare. poichè pur avendo una piccola quantità (impuro di piombato di bario), l'analisi corrispondeva assai bene al iodato di bario.

Il Vilbauer fa una soluz. di gr. 10 d'acetato sodico. gr. 0,5 di ioduro di potassio, cc. 5 di acido acetico glaciale e cc. 5 di acqua, riscalda leggermente, aggiunge gr. 0,5 di minio. e diluisce con 100 cc. di acqua e titola lo iodo libero.

Noi nel caso del biossido di piombo abbiamo modificato il procedimento nel modo seguente: « gr. 30 di acetato sodico, più gr 15 di ioduro potassico, cc. 15 di acqua e 12 cc. di acido acetico glaciale vengono riscaldate leggermente fino a soluzione completa. Si aggiungono poscia gr. 0,5 di biossido di piombo. e si diluisce con 300 cc. di acqua ».

Il biossido di piombo si decompone rapidamente senza lasciar precipitare il ioduro di piombo. i risultati però che si ottengono, sono lo stesso molto bassi, rispetto alle altre determinazioni. e diminuiscono fortemente coll'aumentare la durata della reazione.

Dato l'eccesso di acido impiegato l'iodiato non potrà formarsi, ma si formerà specialmente estere metilacetico.

Servendosi sempre dello stesso biossido di piombo, abbiamo avute perdite notevoli; essendo disceso fino a 69 $^0/_0$ dopo 30 ore e 60,68 dopo 68 ore di reazione.

Queste stesse cause di perdita si devono verificare anche secondo il metodo Marchese.

Milbauer.

Numero del campione	Quantità di sostanza gr.	Finezza della polvere	IK gr.	CH_3COONa gr.	CH_3COOH concentrato ccm.	Acqua ccm.	Temperatura C°	$Na_2S_2O_3$ n/10 consumati ccm.	Titolato dopo ore	Titolo in PbO_2	OSSERVAZIONI
2	0,5	ordinaria	1,5	30	15	300	ordinaria	35,6	16	85,05	Il titolo reale in PbO_2 del N° 2 e 15 è di 95,56 %.
	0,5	»	1,5	30	15	300	»	28,8	36	69	
	0,5	»	1,5	30	15	300	»	25,4	68	60,68	
	0,5	»	1,5	30	15	300	»	39,4	10 minuti	94,12	
	0,5	»	1,5	30	15	100	40°	38	40 minuti	90,78	
	0,5	»	1,5	30	15	300	ordinaria	39,1	40 minuti	93,41	Seguendo la prescrizione del Milbauer di aggiungere il PbO_2 alla soluzione dei reagenti impiegati.
	0,5	»	1,5	30	15	300	»	39,1	1	93,41	
	0,5	»	1,5	30	25	300	»	39,2	15-20 min.	93,64	
13 minio	0,5	setacciata	1,5	30	5	100	»	9	16	21,50	
	0,5	»	1,5	30	5	100	35°-40°	9,2	6	21,97	
15	8	ordinaria	30	480	240	2000	ordinaria	10,7	28	63,9	Titolando sopra una parte aliquota di 50 ccm.

Metodo Marchese « Circa gr. 1 di minio si trattano con gr. 2.5 di ioduro potassico, 30 gr. di acetato sodico e cc. 2 di acido acetico glaciale, quindi si diluisce con 450 cc. di acqua ».

Sostituendo al minio il biossido di piombo, abbiamo modificato all'incirca così: « gr. 0,5 di biossido di piombo vengono trattati con gr. 3,5 di ioduro potassico, gr. 90 di acetato sodico, cc. 6 di acido acetico glaciale e cc. 450 di acqua ».

Anche con queste proporzioni si ha una rapida decomposizione, ma una notevole diminuzione del titolo reale.

Marchese

Numero del campione	Sostanza grammi	Finezza della polvere	CH_3COONa gr.	CH_3COOH concentrato ccm.	H_2O ccm.	temperatura C°	Consumato $Na_2S_2O_3$ n/10 ccm.	Titolati dopo ore	Titolo in PbO_2 %	OSSERVAZIONI
13	1	comune	30	2	150	ordinaria	18.1	16	21.62	
	1	»	30	2	150	35° per 30 m.	18	3	21.86	
2	0.5	setacciato	90	6	450	30-35° per 30 minuti	38.4	3	91.73	
1-2	0.5	comune	90	6	450	ordinaria	38.5	5	91.97	
	0.5	»	90	6	450	»	39	1/2	93 17	Su queste due titolaz. l'acetato di jodio venne aggiunto in soluz. concentrata
	0.5	»	90	6	450	»	39	1/2	93.17	
	0.5	»	80	4	450	»	38,6	3	92 21	
15	1	»	180	12	500	»	39	2	93.17	titolando in una parte aliquota (250 ccm.)
							39.1	1	93.41	

Nella scomposizione del biossido di piombo si forma acetato di piombo, e appunto questo reagisce coll'iodio, formando ioduro ed estere metilacetico. secondo la seguente aquazione:

$$Pb.(CH_3COO)_2 + J_2 = PbJ_2 + CH_3COOCH_3 + CO_2$$

Il ioduro viene sciolto dall'acetato e l'iodio sfugge alla determinazione ([1]). Esaminando il lavoro di *Angelo Simonini* sull'acetato di argento si poteva prevedere che ([2]) analogamente l'ioduro di piombo si formasse secondo l'equazione:

$$Pb(CH_3COO)2 + 2I = CH_3COOCH_3 + PbI_2 + CO_2$$

In questo caso si avrebbero delle perdite notevoli. Difatti nelle determinazioni secondo Milbauer, abbiamo constatato un abbondante sviluppo di gas, che abbiamo raccolto ed analizzato, e fatto gorgogliare in una soluzione di barite caustica produceva un precipitato bianco di carbonato di bario.

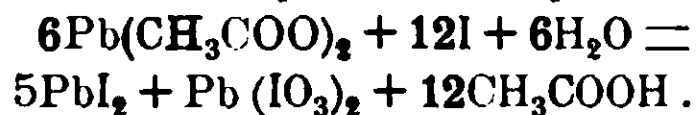
Il Simonini infatti in un interessante lavoro sul comportamento dell'acetato di argento coll'iodio, ha ottenuto come prodotto intermediario $\left(\begin{matrix} OCOCH_3 \\ ICOCH_3 \\ OAg \end{matrix}\right)$, che trattato con acqua si scompone in ioduro e iodato d'argento formando acido acetico, mentre per solo riscaldamento si sviluppava anidride carbonica, con formazione di estere metilacetico e ioduro d'argento.

Applicando la stessa teoria al biossido di piombo, non era da escludere che succedette la seconda reazione anche in presenza di acqua, e a freddo.

Trattato dunque gr. 40 di biossido di piombo, secondo Milbauer, in flacone chiuso a tappo smerigliato si notava dopo poco tempo una forte pressione e facendo gorgogliare il gas, che si produceva, in soluzione di barite, si otteneva un precipitato di carbonato di bario, che è stato pesato ed analizzato.

Una parte aliquota di questa soluzione; venne sottoposta alla distillazione nel vuoto in condizioni speciali per avere un liquido esente di sali.

([1]) La reazione può anche in piccolissima parte avvenire in questo modo:

$$6Pb(CH_3COO)_2 + 12I + 6H_2O = 5PbI_2 + Pb(IO_3)_2 + 12CH_3COOH.$$

([2]) Wiener Monatshfte 1893, pag. 81 e 1892, pag. 320.

Il distillato conteneva, oltre l'acqua, lo iodio, l'acido acetico ed estere metilacetico.

Eliminato lo iodio con mercurio metallico, e l'acido acetico con carbonato sodico, ci fu possibile, nel residuo acquoso, identificare mediante delle estrazioni eteree l'estere metilacetico, sebbene fosse presente in quantità piccolissima.

Abbiamo poi ripetuto diverse volte la prova, partendo sempre da gr. 700 di acetato di piombo e trattando con acido acetico e sodio acetato in presenza di iodio, e sempre abbiamo avuto formazione di acido carbonico e estere metilacetico, quest'ultimo sempre in piccola quantità.

Per avere qualche dato più preciso nello sviluppo del CO_2 che si forma, abbiamo fatto una miscela di gr. 700 di acetato di piombo, con gr. 1300 di acetato sodico, cc. 250 di soluz. di iodio normale, e cc. 700 di acido acetico e cc. 5000 di H_2O. Il gas che si sviluppava lo si fece passare attraverso del fosforo rosso, per eliminare l'iodio, e a cloruro di calcio, per asciugarlo, raccogliendolo alla fine in una bolla tarata con della barite caustica. Per favorire questo passaggio abbiamo fatto l'aspirazione colla pompa, eliminando l'acido carbonico dell'aria con 3 o 4 tubi di calce sodata, posti all'entrata dell'aria stessa.

Nella bolla con barite si aveva qualche volta dapprima uno scoloramento della fenaftaleina, dovuto a traccie di idrogeno fosforato, e dopo pochi secondi si formava un precipitato sempre più abbondante di carbonato di bario.

Titolando il $BaCO_3$ con acido, abbiamo avuto:
dopo 1 ora, da gr. 1,107 di $Ba(OH)_2$ con $8H_2O$ gr. 0,04 di $BaCO_3$
dopo oltre 2 ore, da gr. 0,54 di $Ba(OH)_2$ con $8H_2O$ gr. 0,10 di $BaCO_3$
dopo oltre 3 ore, da gr. 1,09 di $Ba(OH)_2$ con $8H_2O$ gr. 0,04 di $BaCO_3$
dopo oltre 6 ore, da gr. 1,177 di $Ba(OH)_2$ con $8H_2O$ gr. 0,123 di $BaCO_3$

Questo stesso liquido venne dopo parecchi giorni distillato per separarlo dai sali, facendo passare il distillato attraverso un refrigerante di 175 ccm. di lunghezza e raccogliendolo poi in un matraccio raffreddato con ghiaccio e sale. Dopo distillato circa un terzo del volume totale, asportato l'iodio con mercurio e neutralizzato l'acido con ossido di magnesio, ridistillando successivamente la terza parte dei singoli distillati, sempre usando il lungo refrigerante e la miscela frigorifera, dove si raccoglieva il distil-

lato che dava reazione quasi neutra, venne trattato con etere solforico chimicamente puro, cioè senza H_2O_2 acidi e sostanze saponificabili.

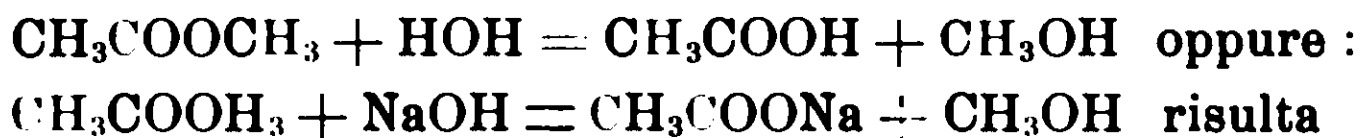
Dopo due distillazioni della soluzione eterea neutra abbiamo raccolto: gr. 0,29 della parte che distillava fra 42° e 58°.

Questo residuo era esente di iodio ed ha consumato cc. 6.2 di KOH $^N/_2$ che corrisponderebbe a circa l'82 % di CH_3COOCH_3 che poi fu identificato.

Partendo da gr. 800 di acetato di piombo trattati con iodio, acetato sodico e acido acetico nelle proporzioni dianzi descritte, abbiamo avuto gr. 0 33 di residuo quasi neutro che distillava fra 42° e 58° e consumava cc. 7,1 di KOH $^N/_2$ = 79,6 % di estere. Un successivo trattamento nelle stesse condizioni di gr. 1000 di acetato diede un residuo di gr. 0,41 con un consumo di KOH $^N/_2$ di cc. 9,8 = 88.43 % di estere.

La prova, benchè lunga, fu ancora ripetuta 3 volte collo stesso risultato.

Non sembrandoci sufficienti queste determinazioni, per comprovare la formazione dell'estere, dato l'ipotesi della facile saponificabilità del prodotto stesso come dall'equazione:

$CH_3COOCH_3 + HOH = CH_3COOH + CH_3OH$ oppure :
$CH_3COOH_3 + NaOH = CH_3COONa + CH_3OH$ risulta

abbiamo voluto identificare anche l'alcool metilico, che necessariamente doveva formarsi.

Fatto un miscuglio di gr. 180 di acetato di piombo, finemente polverizzato più cc. 100 di acido acetico glaciale 65 gr. iodio e cc. 150 di H_2O fu lasciato a se 3 giorni, distillato poi un terzo circa e separato dall'iodio con mercurio e fu unito poi questo liquido al distillato avuto allo stesso modo da un secondo miscuglio di 180 gr. di acetato di piombo, più gr. 65 di iodio, cc. 100 acido acetico e cc. 150 acqua. Quest'ultimo però prima di distillarlo, venne lasciato in camera calda a 30° per 15 giorni, alcalinizzato l'insieme di questi due distillati, con idrato potassico, e fatti bollire 2 ore con lungo refrigerante a ricadere.

Il liquido saponificato venne distillato raccogliendo dapprima un terzo del volume totale, quindi fatto altre 4 distillazioni, sempre raccogliendo la prima terza parte che distillava, finchè l'ultimo

distillato di circa 10 cc. aveva densità di 0.89. bruciava completamente, ed aveva odore nettamente di alcool metilico, il quale fu analizzato ed identificato, seguendo i noti metodi analitici, come alcool metilico quasi chimicamente puro. Questa prova venne ripetuta diverse altre volte collo stesso risultato.

Per confermare la formazione dell'ioduro di piombo a spese proprio dell'iodio. abbiamo trattato diverse volte, sempre coll'ugual esito. gr. 38 di acetato di piombo, con cc. 100 di soluzione normale di iodio contenente gr. 20 di ioduro potassico. I 20 gr. di ioduro potassico dovevano dare circa gr. 27,7 di ioduro di piombo, ne ottenemmo gr. 37,02.

Dunque l'iodio libero reagisce sull'acetato. La stessa perdita l'abbiamo riscontrata, trattando la soluzione di iodio con acetato di piombo, acido acetico ed acetato sodico e titolando poi lo iodio libero. Per evitare la formazione del ioduro di piombo per mezzo del ioduro potassico abbiamo sostituito per diverse volte. alla soluzione titolata di iodio. della tintura di iodio titolata, cc. 10 di tintura di iodio. corrispondenti a gr. 0,0529 di iodio puro trattati con cc. 50 di alcool e con gr. 20 di acetato di piombo. e titolando dopo l'iodio libero ne abbiamo ritrovato gr. 0,0317.

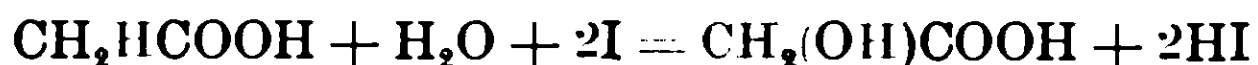
Ripetuto anche questo esperimento diverse volte. diede sempre notevoli perdite.

Influenza dell'Iodio sull'Acetato di Piombo

Soluzione titolata Iodio ccm.	Soluzione alcoolica Iodio ccm.	$(CH_3COO)_2Pb$ gr.	Alcool ccm.	H_2O ccm.	HCl ccm.	$Na_2S_2O_3$ n/10 ccm.	Pesato PbI_2 gr.	Consumo di Iodio in ccm.	Titolazione dopo ore	OSSERVAZIONI
100 n/10	—	38	—	100	—	—	37,02	non deter.	48	
100 n/10	—	38	—	100	—	91,5	non deter	8,5	48	
100 n/10	—	38	—	100	—	—	4,79	non deter.	48	
100 n/10	—	38	—	100	—	—	4,70	—	48	
100 n/10	—	38	—	400	2	96	non deter.	4,0	48	
—	10	—	50	50	—	41,7	—	—	60	
—	10	20	50	50	—	25	—	16,7	60	
—	10	20	50	450	—	25,1	—	18,6	60	
	10	—	50	450	2	40,2	—	—	subito	
—	10	20	50	450	2	40,2	—	—	»	
—	10	20	50	450	2	40,1	—	0,1	»	
—	10	—	50	450	2	40,5	—	—	24	In queste titolazioni venne aggiunto HCl dopo 24 ore.
—	10	20	50	450	2	32,8	—	7,7	24	
—	10	20	50	450	2	33	—	7,5	24	
—	25	20	125	125	—	—	15,42	—	24	

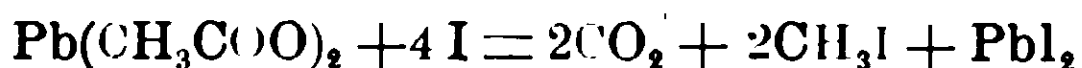
Come abbiamo prima accennato, altre reazioni ancora sarebbero immaginabili, quali, quelle della formazione degli acidi glicolico, iodoacetico e ioduro di metile.

L'acido glicolico si formerebbe

$$CH_2HCOOH + H_2O + 2I = CH_2(OH)COOH + 2HI$$

Non abbiamo però constatato la minima trasformazione.

L'acido iodoacetico la cui formazione si poteva supporre dal meccanismo delle reazioni suddette, non ci fu possibile averlo in tale quantità da poterlo identificare bene.

Infine il ioduro di metile che eventualmente potrebbe formarsi secondo l'equazione:

$$Pb(CH_3COO)_2 + 4\,I = 2CO_2 + 2CH_3I + PbI_2$$

e che abbiamo cercato di identificare facendolo assorbire dalla dimetilanilina [1], diede risultato assolutamente negativo.

Abbiamo cercato di evitare gl' inconvenienti analitici che abbiamo esposto, e se siamo riusciti a limitare in parte la cause di errore, non ci è stato mai possibile raggiungere la perfezione. Come abbiamo visto, l'iodato si forma in ambiente analiticamente neutro o alcalino, cioè quando la concentrazione degli ioni H è minore di 10^{-7}: occorreva perciò evitare questo inconveniente, con un acido, tenendo presente nello stesso tempo di non favorire la formazione di altri composti secondarii.

Studiando perciò le condizioni più favorevoli abbiamo constatato che aggiungendo acido acetico, o acido cloridrico che è la stessa cosa, dato la presenza dell'acetato sodico durante le determinazioni solite, ci si avvicina un po' al titolo reale, non bisogna però prolungare la reazione per evitare il più possibile la formazione dell'estere.

L'aggiunta di acido si deve fare dopo la completa decomposizione del biossido di piombo e prima di titolare, diluendo fortemente con acqua. In questo modo si hanno risultati costanti, solo entro limiti determinati di tempo.

Operando secondo Diehl-Topf, dopo aggiunta di acido cloridrico e di molto acido acetico il titolo è 94.36 %.

[1] Cfr. lavoro di Herzog Inauguraldissertation, Zurigo 1909.

Titolazioni Iodometriche del perossido di piombo, secondo vari autori, aggiungendo HCl prima di titolare l'Iodio.

Numero del campione	Sostanza pesata gr.	IK gr.	CH_3COONa gr.	CH_3COOH gr.	H_2O ccm.	Titolato sopra una parte aliquota ccm.	HCl in ccm.	tito ato dopo ore	Consumo $[Na_2S_2O_3\ n/_{10}]$ ccm.	Titolo in PbO_2 %	OSSERVAZIONI
15	1	3	60	30	500	250	—	10	38,2	91,23	Milbauer
						250	10 al 25 %	10	38,2	91,23	
2	1	3	60	30	500	500	10 al 25 %	15	73,2	87,44	
2	0,5	1,2	30	15	400	—	—	68	25,4	60,68	
15	1	2,4	40	10 al 5 %	500	250		16	39,4	94,13	Diehl Topf.
						250	10 al 20 %	16	39.6	94,60	
15	1	6,0	60	25 al 33 %	1000	500	—	8-9	38,5	91,98	Reinisch
						500	10 diluito	8-9	38,55	92,10	
15	0,5	1,2	20	—	400		5 conc.	15	39,6	94,6	Diehl-Topf.
15	0,5	1,2	20	—	400		10 al 10%	15	39,6	94,6	

Sostituendo all'acido acetico, nelle solite determinazioni l'acido cloridrico (1) non si ebbero vantaggi; sostituendo poi all'acido acetico, p. e. acido ossalico, o all'acetato sodico, bitartrato potassico, non si ha la completa decomposizione del biossido di piombo, o per lo meno questo viene mascherato formandosi a parte ossalato di piombo, ioduro di piombo, che magari impediscono il procedimento della scomposizione cominciata.

Il metodo Beck (2) come è descritto nella Zeitschrift für analytische chemie non è praticabile essendo omessa per errore di stampa l'aggiunta di qualsiasi acido.

Operando però secondo la prescrizione gentilmente inviataci, ci si trova nelle condizioni che stanno fra quelle del Diehl-Fopf e e quelle del Milbauer, col vantaggio che si ha una decomposizione rapida. L'autore prescrive le seguenti proporzioni:

Gr. 5 di minio portati in un matraccio da 500 vengono trattati con gr. 120 CH_3COONa. 8 gr. INa e 100 cc. CH_3COOH al 50 % e H_2O fino ad aver 250 cc. Si agita e si mette il flacone in un po' di acqua calda, lasciandolo pochi minuti, si raffredda, si porta esattamente a volume e si titola sopra una parte aliquota. Questo metodo è fra gli altri il preferibile, e si hanno dei risultati passabili per l'industria, quando si eseguiscono le analisi colla rapidità dovuta.

Il metodo al solfato ferroso proposto dal W. S. Medell (3) è del tutto da rigettare. Con questo metodo si tratta del biossido di piombo con una soluzione titolata di solfato ferroso ammonico, e acido ortofosforico. Il biossido di piombo però non si decompone che parzialmente sia a freddo che a caldo.

Metodo al nitrito di sodio proposto da Szterkehis (4).

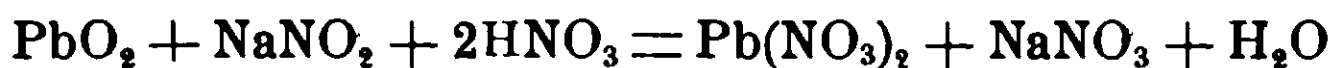
Si trattano gr. 0.5 di minio con 100 cc. di acqua bollente e cc. 5-7 di acido acetico d. 1.04 riscaldando a b. m. per 15 minuti. Si raffredda a 50 gradi e si aggiunge goccia a goccia un eccesso di soluzione titolata di nitrito di sodio. Si titola poi l'eccesso di nitrito di sodio libero con permanganato potassico.

(1) Lindemann Motteu. Bull. della Società chimica di Parigi, 9 p. 812 (1895).

(2) Zeitschrift für analytische Chemie, vol. 47 pag. 465 (1908) o Chemische Zentralhalle vol. 1908. II pag. 828 e 1292.

(3) Chemiker-Zeitung 1909, R., 133.

(4) Chemisches Zentrabblatt 1902, II. 5, 305.

$$PbO_2 + NaNO_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + NaNO_3 + H_2O$$

Esperimentando il metodo però sia eol minio sia col biossido di piombo abbiamo avuto risultati errati, dovuti alla decomposizione rapida da se del nitrito. Il Dunlap (1) propose di trattare il minio con acetato di piombo per asportare l'ossido sotto forma di acetato.

Seguendo le prescrizioni del Dunlap, gr. 2 di minio, vengono trattati con 2 gr. di acetato di piombo e 15 cc. di acqua.

Riscalda per 15 minuti e pesa la parte insolubile in acetato di piombo.

Noi, ripetendo questo metodo colle stesse proporzioni abbiamo trovato, che il minio chimicamente puro. da noi analizzato con un tenore in PbO_2 del 27 $^0/_0$ ci fornì un tenore in PbO libero, del 29.12 mentre teoricamente avrebbe dovuto dare 30,5. Trattando però due volte il minio con acetato di piombo. si arriva a risultati buoni e costanti.

Il metodo non è però troppo pratico, essendo un po' lungo e servibile solo per prodotti puri.

Metodo Liebig — Questo metodo è fondato su principio tutto differente da quelli fin'ora accennati.

« L'autore propone di trattare gr. 0,5 di PbO_2 finamente polverizzato, con poca acqua, in un matraccio di Erlenmayer. Aggiunge poi 50 cc. di una soluzione $^n/_{10}$ di tiosolfato, e 10 cc. di acido acetico al 30-40 $^0/_0$ ed agita finchè tutta la sostanza è sciolta. Aggiunge 10 cc. di soluzione di ioduro potassio 1 : 10 e 2-3 cc. di ioduro di zinco all'amido titolando poi l'eccesso di $Na_2S_2O_3$ con una soluzione $^n/_{50}$ di iodio. La fine della reazione si riconosce quando il giallo chiaro del liquido causato dal ioduro di piombo, separatosi, diventa giallo scuro per formazione di ioduro d'amido ».

Il metodo è rapido, ed i risultati sono buoni, però si ha anche con questo metodo un tenore in PbO_2 un po' inferiore al reale. Il passaggio della reazione titolando l' iposolfito libero è netto. anche senza l'aggiunta di ioduro di zinco all'amido, come prescrive l'autore, ma per sola aggiunta di salda d'amido.

Non essendo possibili con questo metodo, le cause d'errore riscontrate nelle titolazioni iodometriche finora usate abbiamo cer-

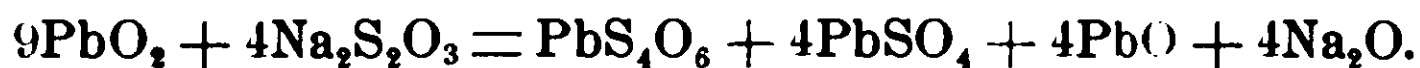
(1) Chemisches Zentrablblatt 1908, pag. 1796.

cato se erano possibili reazioni secondarie che falsassero i risultati finali.

Il PbO_2 reagisce con $Na_2S_2O_3$ secondo l'equazione:

$$PbO_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + Na_2O + PbO$$

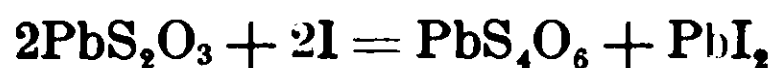
In piccolissima quantità si forma, forse. anche $PbSO_4$ probabilmente secondo l'equazione:

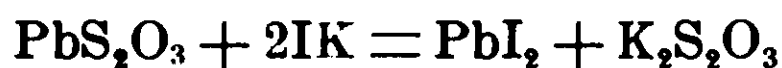
$$9PbO_2 + 4Na_2S_2O_3 = PbS_4O_6 + 4PbSO_4 + 4PbO + 4Na_2O.$$

Abbiamo stabilito che quando non vi è un eccesso di iposolfito, il sale di piombo col tetrationato di sodio dà del tetrationato di piombo, il quale non essendo stabilissimo può trasformarsi in parte in iposolfito, in parte in solfato e solfuro di piombo. Quest'ultimo lo si riscontra nelle soluzioni che non hanno un eccesso di iposolfito, formando un leggerissimo deposito bruno. Quindi in questo caso, avendo mancanza dell'iposolfito, si hanno delle perdite di titolo in biossido di piombo, a causa della formazione di tetrationato di piombo.

Se noi aggiungiamo invece un forte eccesso di $Na_2S_2O_3$ si evita la formazione del tetrationato e si ha la seguente formazione:

$$PbO_2 + 3Na_2S_2O_3 = PbS_2O_3 + Na_2S_4O_6 + 2Na_2O$$

L'aggiunta poi del IK di cui l'autore non accenna al motivo, è spiegabile per evitare la formazione di tetrationato dall'iposolfito di piombo coll'iodio.

$$2PbS_2O_3 + 2I = PbS_4O_6 + PbI_2$$

Mentre aggiungendo IK si forma iposolfito potassico che è stabile, e PbI_2.

$$PbS_2O_3 + 2IK = PbI_2 + K_2S_2O_3$$

Titolando poi con iodio l'iposolfito potassico forma tetrationato di potassio. Nello specchietto che viene in appresso abbiamo raccolto dei risultati avuti, aggiungendo un forte eccesso di iposolfito, o quello appena necessario per la decomposizione e si può qui confrontare i risultati, sapendo che il titolo reale del biossido di piombo, del n. 2 è di 95,56 e quello del n. 16 è 99,6.

Metodo Liebig

Numero del campione	Sostanza pesata gr.	CH_3COONa gr.	CH_3COOH ccm.	Acqua ccm.	Temperatura	$Na_2S_2O_3$ in ccm.	tempo della reazione	Titolo in PbO_2 %	OSSERVAZIONI
2	0,5	—	30 al 30%	250	Ordinaria	39.92	10 minuti	95,38	Adoperando 120 ccm. di $Na_2S_2O_3$ n/10
16	0.5	—	30 » 30 »	250	»	41,58	10 »	99,42	Il biossido di Pb, si è scomposto in pochi minuti
2	0,5		30 » 30 »	250	»	39,5	4 ore	94,36	Facendo reagire con 50 ccm. di $NaS_{22}O_3$ n/10
2	0,5	—	30 » 30 »	250	»	39,5	5 »	94,36	Il biossido di piombo si è scomposto lentamente
2	0,5	—	30 » 30 »	250	»	38,7	3 »	92,57	Con 50 cc. di $Na_2S_2O_3$ e senza Joduro di potassio.
2	0,5	—	30 » 30 »	250	»	38,7	3 »	92.57	

Metodo all'acqua ossigenata.

Degno di nota e che ci sembra non dia luogo a reazioni secondarie, sarebbe il metodo all'acqua ossigenata proposto dal Schlossberg [1] e che noi abbiamo praticato nel modo seguente:

Un grammo di biossido di piombo si tratta con un eccesso di acqua ossigenata a titolo conosciuto, e con cc. 15-20 di acido nitrico diluito.

Si titola poi l'acqua ossigenata non consumata con permanganato potassico. L'unico inconveniente di questo metodo. è la poca stabilità del tenore in ossigeno dell'acqua stessa che occorre sia titolata volta per volta. prima dell'uso; offre però il grande vantaggio della decomposizione del biossido, la quale si compie rapidamente ed a freddo, così che l'acido nitrico non può avere quell'influenza nociva sul biossido di piombo come lo vedremo nel caso « Lux ».

Un altro metodo del quale parleremo più innanzi che ci ha servito da punto di partenza, pel dosamento dei campioni di biossido di piombo, è quello *Fresenius* (scomposizione con acido ossalico ed acido solforico, pesando la perdita in acido carbonico). il quale fornisce risultati costanti. sottinteso che non si tratti di campioni che contengono p. e. acido carbonico.

Riteniamo ora opportuno descrivere più estesamente il metodo Lux che ha occupato molta parte del nostro lavoro per apportarvi quelle modificazioni tali da renderlo esatto e rapido nello stesso tempo.

Metodo Lux (V. anche Treadwell, voi. II edizione Italiana. tradotta dalla IV ediz. tedesca per cura del dott. A. Miolati) [2].

$$PbO_2 + C_2O_4H_2 = PbO + H_2O_2 + {}_2CO_2$$

Operando come è prescritto, con questo metodo non si ottengono risultati sempre costanti, i quali variano un po' sia col variare del tempo di ebollizione, che con la concentrazione dell'acido nitrico.

Il Treadwell precisamente prescrive di adoperare cc. 30 di HNO_2 $^n/_2$ per gr. 0,5 di PbO_2. ma qui si tratta di un errore di stampa perchè il quantitativo in acido nitrico è troppo piccolo.

[1] $PbO_2 + H_2O_2 + HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O + O_2$.
Zeitschrift f. analitysche Chemie, **41**, **741**.

[2] Zeitschrift f. analytische Chemie, 19, 153.

Adoperando però quantità sufficiente di acido nitrico, oppure anche aggiungendo acido solforico come consiglia già il Lux stesso abbiamo constatato che i risultati non sono ancora costanti.

Ci siamo perciò prefissi di studiarne le cause, e abbiamo fatto diverse determinazioni aumentando o diminuendo il tempo di ebollizione con HNO_3 ed in presenza di $(COOH)_2$. Facendo bollire il PbO_2 con 30 cc. di HNO_3 $^n/_2$ e con acido ossalico $^N/_1$ per 5 minuti ed aggiungendo, prima di titolare l'acido ossalico con $KMnO_4$, dell'H_2SO_4 diluito si ha un titolo in PbO_2 di 92,57 %, non essendo sufficiente 5 minuti per decomporre il PbO_2. Risultato questo che non concorda colla prova 2 dove si è aumentato il tempo di ebollizione con $(COOH)_2$, cioè 30 minuti, mantenendo a 5 minuti il tempo di ebollizione con acido nitrico, si ha PbO_2 95,56 %. E neppure concorda colla prova 3 dove si fa bollire il PbO_2 5 ore con HNO_3 $^n/_2$ rinnovando la parte che si evapora con HNO_3 $^n/_2$ e aggiungendo poi l'$(COOH)_2$ che si rititolava dopo 25 m. di ebollizione previa aggiunta di H_2SO_4 diluito: PbO_2 94,96 %. In questo caso, parte del PbO_2 è passato in soluzione probabilmente sotto forma di tetranitrato, prova questa che abbiamo poi confermata con diverse altre titolazioni.

Diminuendo il tempo di ebollizione con HNO_3 e aumentando quello con $(COOH)_2$ si ritorna ad avere 95.56 (prova 6). Quest'ultimo risultato venne poi conformato p. e. dalle prova 11 e 12

Per accertare quale influenza aveva l'acido nitrico e l'acido ossalico o il tempo di ebollizione, abbiamo variato i quantitativi di acidi e il tempo di ebollizione. Abbiamo così constatato che spingere a lungo l'ebollizione con acido ossalico non ha nessuna importanza, il titolo non varia; come non influisce molto la finezza della polvere.

Dubitando, che delle impurità, come p. e. ferro, manganese, o clorato di potassio aumentassero il titolo in PbO_2 ci siamo accertati dell'assenza di questi con diversi saggi.

Qualche autore ha voluto trovare degl'inconvenienti per l'aggiunta dell'H_2SO_4, credendo alla possibilità che il $PbSO_4$ includa del $(COO)_2Pb$, ma questo non lo abbiamo constatato avendo trovato risultati identici con o senza l'uso dell'H_2SO_4, attenendoci alle condizioni che citeremo in appresso.

L'uso dell'acido solforico, è solo necessario quando ci sia deficenze di acido nitrico.

Dalle determinazioni eseguite, si è trovato più conveniente adottare il metodo *Lux* modificato da noi nel seguente modo:

« Grammi 1-2 di biossido di piombo, si trattano con cc. 100 di acido nitrico normale e cc. 25 acido ossalico $^n/_2$ [1], si riscalda per 10-15 minuti all'ebollizione.

Dopo soluzione completa si titola rapidamente l'acido ossalico rimasto inalterato con permanganato. Abbiamo osservato nelle determinazioni col metodo *Lux* che ha una certa importanza il tempo di ebollizione del PbO_2 con acido nitrico. e la concentrazione di questo. Più l'ebollizione è prolungata, più bassi sono i titoli in biossido. Noi siamo dell'opinione che il biossido di piombo coll'acido nitrico. formi come prodotto intermediario del tetranitrato e questa nostra supposizione è avvalorata dal fatto che abbiamo avuto sviluppo di ossigeno, facendo reagire PbO_2 con HNO_3. Non abbiamo però potuto isolare questo prodotto intermediario. certamente poco stabile. Il biossido di piombo è tanto più solubile in acido nitrico quanto questo è più concentrato. Aumentando la concentrazione o il tempo dell'ebollizione coll'acido nitrico siamo giunti ad avere del biossido di piombo chimicamente puro con titolo del 99,64 %. Ma le perdite sono così notevoli che industrialmente non si avrebbero vantaggi.

[1] E' indifferente aggiungere prima uno o l'altro degli acidi; normalmente noi abbiamo aggiunto prima l'acido nitrico e *immediatamente* dopo l'acido ossalico, il tutto prima di riscaldare.

Metodo Lux

N. dell'analisi	N. del campione	HNO_3 in ccm.	Riscaldato con HNO_3	$(COOH)_2$ n/1 ccm.	Riscaldato con $(COOH)_2$ n/1	Aggiungendo H_2SO_4 ccm.	Consumo $KMnO_4$ n/1 ccm.	Sostituendo la parte che evaporava con:	Consumato $(COOH)_2$ n/1 ccm.	Titolo in PbO_2 %	OSSERVAZIONI
1	1	30 n/5	5 minuti	25	5 minuti	60	9,5	—	15,5	92,57	Il PbO_2 non era completamente decomposto.
2	1	30 »	5 »	25	30 »	60	9,0	—	16,—	95,56	
3	1	30 »	7 ore	25	30 »	60	9,1	HNO_3 n/2	15,8	94,96	
5	1	30 »	10 minuti	25	5 ore	60	9,0	H_2O	16,—	95,56	
6	1	30 »	10 »	25	5 »	60	9,0	H_2O	16,—	95,56	
7	1	30 »	8 ore	25	30 minuti	60	9,0	HNO_3 n/2	16,—	95,56	
8	1	30 »	8 »	25	30 »	60	9,5	»	15,5	92,57	polvere finissima
9	1	30 »	5 »	25	30 »	60	9,0	»	15,7	93,76	» grossolana
10	2	30 »	10 minuti	25	30 »	10	9.0	»	16,—	95,56	» fina
11	2	30 »	10 »	25	20 »	10	9,0	—	16,—	95,56	come la prova 8
12	2	30 »	10 »	25	20 »	30	9,0	—	16.—	95,56	» » » 8
13	2	30 »	10 »	25	30 »	esente	4	—	—	—	Si forma del MnO_2 che impedisce di vedere la reazione
14	2	60 ^{2}/n	10 »	25	30 »	—	9,4 n/2	—	15,6	93,08	Si forma del MnO_2 verso la fine della reazione che impedisce vedere nettamente la reazione finale.
18	2	100 ^{2}/n	10 »	50	30 »	—	11	—	39 n/5	93,17	
19	2	100 ^{2}/n	20 »	50	30 »	—	11.1	—	38,9 »	92.93	
20	2	200 ^{2}/n	10 »	50	30 »	—	11	—	39, »	93,17	

N. dell'analisi	N. del campione	HNO_3 in ccm	Riscaldato con HNO_3	$(COOH)_2$ $n/_1$ ccm.	Riscaldato con $(COOH)_2$ $n/_1$	Aggiungendo H_2SO_4 ccm.	Consumo $KMnO_4$ $n/_1$ ccm.	Sostituendo la parte che evaporava con:	Consumato $(COOH)_2$ $n/_1$ ccm.	Titolo in PbO_2 %	OSSERVAZIONI
21	2	70 $^2/n$	16min.	25 $n/_1$	20 min.	—	9,4$n/_1$	—	15,6$n/_1$	93,02	Facendo scendere il $KMnO_4$ adagio; la reazione finale è incerta
22	2	100 $^2/n$	8 »	25 $n/_1$	20 »	—	9,5$n/_1$	—	15,5$n/_1$	92,57	
23	2	100 $^2/n$	20 »	50 $n/_5$	10 »	—	10,7$n/_1$	—	39,4$n/_1$	24,10	Bollendo assieme acido nitrico e acido ossalico.
24	2	200 $n/_1$	24 ore	25 $n/_1$	15 »	—	9,0$n/_1$	HNO_3 $^2/_1$	15,3$n/_1$	85,40	
25	2	100 $n/_1$	15min.	25 $n/_1$	15 »	—	9,0$n/_1$	»	16,-$n/_1$	95,56	
26	2	100 $n/_1$	0 »	25 $n/_1$	15 »	—	9,0$n/_1$	»	16- $n/_1$	95,56	
27	2	100 $^4/n$	0 »	25 $n/_1$	10 »	—	13 6	»	16- $n/_1$	95.56	
28	2	200 $n/_2$	42 ore	25 $n/_1$	10 »	—	19,5	HNO_3 $^4/n$	12,4	74,05	lasciati sul bagno maria con HNO_3 per 42 ore
29	2	200 $^4/n$	42 »	25 $^4/n$	15 »	—	9,0	»	5,5	32,84	lasciati sul bagno maria con HNO_3 per 42 ore
78	15	100 $n/_2$	15min.	25 $n/_1$	15 »	—	9	—	16	95,56	aggiungendo gr. 0.2 $PbCl_2$
79	2	100 $n/_2$	15 »	25 $n/_1$	15 »	—	9	—	16	95.56	» » 0,5 »
80	2	100 $n/_2$	15 »	25 $n/_1$	15 »	—	9	—	16	95,56	
82	15	100 $n/_2$	10 »	25 $n/_1$	15 »	—	8,2	—	16,8	100,33	agg. 0,5 gr. $KClO_3$ — Si sviluppava cloro con formazione di MnO_2
83	15	100 $n/_1$	15 »	25 $n/_1$	15 »	—	8,5	—	16	97,95	» 0,5 » $KClO_3$ — Si sviluppava cloro con formazione di MnO_2
84	15	100 $n/_1$	15 »	25 $n/_1$	15 »	—	7	—	—	107,5	» 0,5 » $KClO_3$ — Si sviluppava cloro con formazione di MnO_2

Trattamento del Biossido di Piombo con Acido Nitrico

Numero del campione	quantità di PbO_2	trattato con HNO_3 ccm.	Aggiunti HNO_3 ccm.	Residuo gr.	Residuo %	Passato in soluzione gr.	Passato in soluzione %	Titolo del residuo in PbO_2 %	Bollito con HNO_3 per	OSSERVAZIONI
2	2	n/1	250	1,721	86,05	0,279	13,95	99,14	40 ore	La reazione avveniva in presenza di 100 cc. di HNO_3 che man mano che evaporava veniva rimpiazzato da altro acido fino ad arrivare a un consumo di 250 ccm.
	2	4/1	250	1,540	77,—	0,460	23,—	98.99	40 »	
	15-20	n/1	250	—	—	—	—	97,05	20 »	
	15-20	n/1	250	—	—	—	—	96,99	20 »	Questi titoli furono fatti con acido ossalico normale e 1/5 normale
9	2	4/n	100	1,636	81,80	0,364	18.20	99.14	1 »	
10	2	4/n	100	1,461	73,05	0.539	26,95	99,64	1 »	
2	5	4/n	100	4.840	96,80	0,160	3,20	96,75	1,30 »	Queste prove vennero fatte riscaldando il PbO_2 a fuoco diretto
11	5	concentr.	100	3,880	77,60	0,194	22,40	98,50	1,30 »	
	5	n/2	100	4,812	96,34	0,188	3,60	97,94	1 »	
	5	n/2	50	4,872	97.44	0.128	2,56	95,56	5 minuti	
	5	n/2	30	4,099	81,98	0,901	18,02	86,60	1/2 ora	
11	5	n/4	30	4,180	83,60	0,820	16,40	83,61	1/4 »	
15	2	14%	100	1,280	64,—	0,720	36,00	—	1/4 »	Riscaldando a bagno maria
	2	»	100	1,2640	63,20	0,736	31.80	51,50	1/4 »	
	2	»	100	1,2488	62,44	0,751	37.56	—	1/4 »	

Dalle numerose determinazioni eseguite, possiamo dunque concludere che le differenze di titolo ottenute fra il metodo all'acido ossalico e quello iodometrico dipendono, esclusivamente dalle reazioni secondarie che si determinano in questo ultimo, e che conducono alla formazione di iodato di piombo ed estere metilacetico a spese di una parte dell'iodio che sfugge così alla titolazione. Questo fatto potrà in altri casi assumere una grande importanza, e merita essere sempre tenuto presente, quando si ricorre alle titolazioni iodometriche di sostanze ossidanti in presenza di acidi deboli e di metalli pesanti.

Questo lavoro può acquistare una certa importanza nella tecnica analitica del biossido di piombo e del minio, che vengono largamente usati nell'industria, il primo, p. es. degli accumulatori e e dei fiammiferi, il minio nell'industria chimica-farmaceutica (cerotti). degli smalti ecc.

I vari campioni di biossido di piombo esposti in questo lavoro sono denominati con una cifra come segue:

N. 1 PbO_2 puro, di titolo secondo Lux PbO_2 95,56 %
N. 2 PbO_2 puro, di titolo secondo Lux PbO_2 95,56 »
N. 9 PbO_2 impuro. di titolo secondo Lux PbO_2 94,96 »
N. 10 PbO_2 puro, di titolo secondo Lux PbO_2 95.56 »
N. 11 PbO_2 impuro, di titolo secondo Lux PbO_2 80.63 »
N. 15 PbO_2 puro, di titolo secondo Lux PbO_2 95,56 »
N. x PbO_2 impuro, di titolo secondo Lux PbO_2 43.50-44-19 %
N. 16 PbO_2 puro, avuto dal n. 2 per trattamento con acido nitrico, PbO_2 99.60 %.

Assistiti nel nostro lavoro, da gentili consigli, dai signori liberi Docenti dott. Emilio Abel (di Vienna) e dott. Felice Kaufler (di Brescia) li ringraziamo.

Milano. Stabilimento Chimico farmaceutico Carlo Erba, 25 maggio **1911**.

L'essenza del Bupleurum fruticosum « Linn ». Azione del cloruro di nitrosile-Nitrosocloruri.

Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO.

(*Giunta il 3 luglio 1911*).

L'essenza del Bupleurum fruticosum « Linn ».

Si riprese quest'anno l'estrazione e lo studio sistematico della essenza del *Bupleurum fruticosum*, iniziato l'anno scorso da uno di noi e G. Sanna.

La pianta che ci fornì l'essenza, proveaiva da Laconi, in provincia di Cagliari, alle falde del Gennargentu, ove cresce in abbondanza, in luoghi umidi e ombrosi.

L'essenza fu estratta dalle parti aeree delia pianta separatamente per ogni singolo membro, e cioè i rami giovani, le foglie, i fiori ed i rami. Ci servimmo, a tale scopo, di un alambicco tipo Charante, opportunamente adattato. La caldaia, contenente la parte da estrarre, aveva la capacità di litri cinquanta circa e poteva contenere da dieci a dodici chilogrammi di foglie. Il suo cappello, a mezzo di un lungo collo, comunicava con un serpentino immerso in acqua fredda corrente; nell'interno penetrava un tubo la di cui estremità giungeva sino a fondo e comunicava a sua volta con una caldaia, generatrice di vapore d'acqua alla espressione di un'atmosfera e mezza.

Il recipiente esternamente era riscaldato a bagnomaria.

L'estrazione si compiva in due o tre ore, mentre che, lavorando a pressione ordinaria, occorrevano ventiquattro ore.

I vapori condensati si raccoglievano in una bottiglia fiorentina.

Le rese furono soddisfacenti: si mantennero intorno all' 1 % pei rami in tutte le epoche, crescendo invece per le foglie da 1 a un massimo del 3 % all'epoca della fioritura. I fiori diedero una resa del 3.75 %.

Dobbiamo però notare che questi dati non sono assoluti, perchè l'estrazione veniva eseguita a Cagliari, dopo che il materiale aveva fatto un viaggio di qualche giorno, disseccandosi più o meno.

Potemmo raccogliere, complessivamanente, circa dieci litri di essenza.

Frazionamento della essenza.

L'essenza integrale, proveniente dalla distillazione delie foglie, fu seccata sul solfato sodico, poi sottoposta a distillazione frazionata nel vuoto.

L'apparecchio che costruimmo e che ci servì allo scopo, venne illustrato nella Gazzetta chimica, e nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei.

Dato che l'essenza è fortemente attiva sul piano della luce polarizzata, ci servimmo come guida, nel frazionamento dell'essenza, più del potere rotatorio che della temperatura di ebullizione, la quale, in ispecie per le prime frazioni, non varia grandemente.

La deflemmazione venne fatta con un apparecchio formato da due Soxlet sovrapposti, ed infine da un tubo a bolle con reticella di platino; ed era quindi attivissima.

Il riscaldamento fu fatto a bagnomaria dapprima con acqua, poi con soluzione satura di sale da cucina, ed infine con un bagno ad olio. La temperatura dei vapori, presa al loro imbocco nel refrigerante, oscillò fra 80 e 90°.

Le frazioni raccolte furono 17; poi dal residuo non distillato si ottenne in corrente di vapore altra parte volatile che si raccolse in due frazioni più dense e meno scorrevoli (nn. 18-19), ed un residuo pastoso di forte odore pungente, aromatico.

Nelle frazioni distillate nel vuoto la densità oscilla fra 0,8519 e 0.8558, per salire invece, in quelle distillate dal residuo in corrente di vapore, fino a 0,9162.

Il potere rotatorio specifico va da 53°,37 a 19°,15 per l'ultima frazione distillata nel vuoto, e da 14°,81 a 8°,58 per le frazioni liquide distillate in corrente di vapore.

L'indice di rifrazione va da 1,4782 a 1.4860.

Costanti fisiche e chimiche delle frazioni ed analisi elementari

Per avere un'idea delle variazioni delle composizioni delle diverse frazioni dell'essenza, si determinarono, di queste, le costanti chimico-fisiche e si fecero le analisi elementari. I risultati sono riuniti nel seguente quadro:

N	Quantità in cmc.	*Nd*	αd +	Densità a 15°	Compos. centes. C °/₀	H °/₀	Acidità libera	Indice di saponificazione	Idem dopo acetilazione	Alcool libero $C_{10}H_{18}O$	Alcool totale	Etere acetato
Essenza	**Foglie**	1,4810	30.61	0,8507	—	—	0.62	6.99	23.33	4,30	6,50	2.45
»	**Rami**	1,4843	27.93	0,8521	—	—	2,61	12.94	40,32	6.12	11.18	4,55
»	**Fiori**	1,4806	33.41	0.8543	—	—	1.99	10.34	25,00	2 90	6,88	3.6
»	**Semi**	1,4851	27.76	0.9010	—	—	10,64	19,70	65.69	5.15	18,00	6 90
1ª	190	1.4783	53.37	0.8520	87,33	12	24,08	5.79	33.60	7,20	9.25	1,90
2ª	160	1,4806	49,47	0,8573	—	—	—	—	—	—	—	—
3ª	190	1 4791	49,92	0.8509	—	—	—	—	—	—	—	—
4ª	190	1,4712	48.32	0,8510	87.12	11,91	1,03	2.07	18,95	3.80	5,20	0,70
5ª	190	1,4811	43,12	0 8506	—	—	—	—	—	—	—	—
6ª	90	1 4840	39,07	0,8532	—	—	—	—	—	—	—	—
7ª	250	1,4837	40.99	0.8548	—	—	—	—	—	—	—	—
8ª	400	1,4850	39,94	0.8535	86.16	12,58	5.9	6.06	35,72	6.60	9.80	2.10
9ª	200	1,4826	39,11	0.8516	—	—	—	—	—	—	—	—
10ª	150	1.4828	31,22	0.8523	—	—	—	—	—	—	—	—
11ª	800	1 4836	35,09	0,8523	—	—	—	—	—	—	—	—
12ª	300	1,4843	30,01	0,8512	87,05	12.09	2,00	3,6	22,40	6,30	6.20	1,25
13ª	200	1 4850	27,45	0.8515	—	—	—	—	—	—	—	—
14ª	350	1.4874	25 74	0,8544	—	—	—	—	—	—	—	—
15ª	170	1,4850	24,89	0.8517	—	—	—	—	—	—	—	—
16ª	170	1,4873	25,98	6,8572	—	—	—	—	—	—	—	—
17ª	190	1.4849	19,15	0.8558	86,25	12.37	1,69	4,89	18 78	3.40	5.10	1,70
81ª	250	1,4766	14.81	0.8950	—	—	3,2	48.50	88,62	10,47	21.35	16.95
19ª	40	1,4696	8,59	0.9162	—	—	5.2	99.63	170.24	18,05	46.90	34.85

NOTA — *Nd* è media dei risultati ottenuti con due apparecchi diversi. L'acidità, l'indice di saponificazione, sono espresse in mgr. di KOH necessarii per 1 cm. di essenza: sono media di più determinazioni.

Dal quadro qui riportato, si vede che, non ostante la notevolissima variazione del potere rotatorio, gli altri valori si mantengono approssimativamente costanti: così la densità, l'indice di rifrazione, che indica, insieme con le analisi elementari, la presenza di molto terpene a due doppi legami. Dalle costanti chimiche e dalle analisi, si deduce che in tutte le 17 frazioni si ha una piccola quantità di acido libero, come pure di etere e di alcool, difficili da separare per via fisica. Le quantità di acido e di etere ed alcool, variano di pari passo nelle diciassette frazioni, assumendo un valore massimo, che pure è piccolo, verso la ottava frazione.

L'acido, l'alcool e l'etere, si accumulano invece nelle due ultime frazioni distillate in corrente di vapore, cioè nel residuo.

È da notare che nelle due ultime frazioni, mentre sono piccoli il potere rotatorio e l'indice di rifrazione, è maggiore la densità: ciò che indica la presenza di acidi, eteri ed alcool poco attivi otticamente, o levogiri.

I primi tentativi per ottenere dei composti dall'essenza del *Bupleurum fruticosum*, per mezzo dell'azione del cloruro di nitrosile, furono fatti nello scorso anno da uno di noi e G. Sanna (Gazz. Chim. It.).

In questi tentativi si seguì principalmente il metodo indicato da Wallach (Ann. 253. pag. 110), al quale si portarono anche varie modificazioni; ma il prodotto della reazione non si riuscì ad isolare che in minima quantità, perchè si decomponeva subito, dando luogo, fra l'altro, alla formazione di un composto carbonilico, di formola $C_{10}H_{14}O$, il cui semicarbazone fondeva a 197-198°.

Si attribuì questo insuccesso all'imperfetto frazionamento dell'essenza integrale, nella quale tutto faceva prevedere un grande numero di componenti, e probabilmente la presenza di più terpeni. D'altra parte, non si poteva fare a pressione ordinaria la distillazione frazionata di grandi masse di essenza, per la rapida polimerizzazione del suo costituente principale, nè cogli apparecchi finora in uso si poteva eseguire nel vuoto, perchè si prestano solo per piccole quantità: fu perciò da noi ideato e costrutto un apparecchio (Rend. Acc. Lincei), che ci permise di ottenere l'intento, cioè di distillare in una sola operazione, nel vuoto, da 4 a 5 litri di essenza, ricavandone un numero molto grande di frazioni senza interrompere mai l'operazione.

Dividemmo l'essenza, coobando opportunamente. in 17 frazioni. delle quali furono bene definite le costanti fisiche e chimiche.

Il tentativo su accennato. ed altri. furono da noi ripresi quest'anno, operando sulle singole frazioni, nel dubbio che nelle prove antecedenti non si fossero ottenuti dei composti cristallini, per aver agito sopra dei miscugli di numerosi componenti; ma le prove col cloruro di nitrosile, ripetute col metodo del Wallach usato per il carvene, su qualcuna delle frazioni, non ci dettero migliori risultati delle precedenti.

Infatti, disciolti 5 cmc. di essenza in 12 cmc. di acido acetico, si addizionarono dapprima con 7 cmc. di nitrito di amile, indi, raffreddati con un forte miscuglio frigorifero, vi si fecero gocciolare 12 cmc. di un miscuglio a volumi eguali di acido acetico glaciale e di acido cloridrico concentrato, agitando continuamente. per tutta la durata dell'operazione.

Aggiungendo poi 5 cmc. di alcool etilico, si ebbe sempre la precipitazione di una piccolissima quantità di nitrosocloruro (gr. 0,05), bianco. minutamente cristallino. dal punto di fusione 91-92°.

Questo, all'aria, si altera dando una materia rossastra, di odore ricordante quello delle cimici selvatiche.

Sul filtrato. che dapprima è verde. come pel carvene, ma rapidamente diventa rosso, con forte sviluppo di gas e riscaldamento notevole, si fecero vari tentativi per ottenere l'isolamento dell'eventuale prodotto della reazione, ma si ottenne sempre un prodotto ossastro, vischioso. di odore simile a quello del nitrosocloruro in decomposizione.

Non potendo quindi attribuire ancora all'incompleto frazionamento il risultato negativo della operazione, tentammo ancora col modificare il metodo del Wallach, e solo dopo varie prove riuscimmo ad ottenere quantità notevoli di precipitato bianco. minutamente cristallino. che era il nitrosocloruro cercato.

Nel nostro metodo furono semplicemente aboliti l'acqua e l'acido acetico e fatta l'azione del cloruro di nitrosile in soluzione alcoolica, come appresso descriviamo.

Cmc. 5 di essenza vengono sciolti in 20 cmc. di alcool, ed al miscuglio si aggiungono, come al solito, cmo. 7 di nitrito di amile, o cmc. 11 di nitrito di etile.

Nel miscuglio, *molto bene raffreddato,* e mantenuto in costante agitazione, si fanno gocciolare cmc. 8 $^1/_2$-9 di alcool a 96°, saturato a temperatura ordinaria con HCl secco, che volta a volta si deve titolare, ed aggiungere in quantità equivalente a quella dell'acido cloridrico acquoso impiegato dal Wallacb. Quando circa da $^1/_4$ a $^1/_3$ dell'acido cloridrico è aggiunto, il nitrosocloruro comincia a separarsi dalla massa. A reazione finita, si aggiungono nel miscuglio 15 cmc. di alcool freddo e si lascia il tutto ancora nel miscuglio frigorifero, agitando la massa per altri 10-15 minuti. In tal modo si aumenta la resa in prodotti cristalllini, che varia da grammi 0,4-0,5 a 1,25, a seconda delle frazioni usate, per cmc. 5 di essenza.

La resa non varia sostituendo l'alcool metilico all'etilico ed è uguale col nitrito di amile o di etile.

Questo metodo fu da noi usato parallelamente per il carvene e per l'essenza, comparativamente col metodo del Wallach; ma, mentre quest'ultimo pel carvene dà ottimi risultati, e risultati negativi per la nostra essenza, il metodo da noi seguito dà buoni risultati colla nostra essenza e meno buoni per il carvene, poichè da 5 cmc. di carvene, col metodo di Wallach, si ottengono gr. 5 di nitrosocloruro, mentre coll'acido cloridrico alcoolico se ne hanno solo due.

Azione del cloruro di nitrosile sulle diverse frazioni dell'essenza. — L'azione del cloruro di nitrosile colla nostra modificazione, fu fatta simultaneamente sulle diverse frazioni dell'essenza. I risultati forono simili, variando solo la resa in prodotto cristallizzato.

Questa va crescendo col orogredire delle frazioni.

Infatti, per ogni 5 cmc. di essenza si ebbe:

Fraz. N.	Potere rotat.	Grammi di nitrosocloruro raccolti
1	+ 53°.37	0,4740
4	+ 48°.32	0,6592
8	+ 39°,94	1,0162
12	+ 30°,01	1.2667

Notiamo in proposito, come i poteri rotatorii di queste frazioni vanno decrescendo dalla prima alla 17ª, ma non possiamo ancora dire quale rapporto vi sia fra questo dato e la resa.

Studio preliminare del nitrosocloruro. — Il nitrosocloruro da noi preparato ha l'aspetto del tutto simile a quello del carvene, del pinene, ecc. Preparato di fresco, è bianco, debolmente azzurro, leggero, minutamente cristallino. È solubilissimo in cloroformio, poco negli altri solventi, specialmente nell'alcool etilico e metilico. Quantunque quasi insolubile nell'alcool etilico, ha per questo una specie di affinità fisica, giacchè se ne imbeve al punto da esser difficile avernelo completamente esente, anche lasciandolo a lungo in corrente di aria e nel vuoto.

In queste condizioni si altera dapprima rapidamente, ma l'alterazione poi si arresta o procede molto lentamente, lasciando un prodotto rossastro, abbastanza stabile. Quando non è ben lavato si altera molto più rapidamente, diventa rossastro e pastoso, assumendo il disgustoso odore su ricordato.

A volte invece diventa rosso bruno ed assume allora un odore più penetrante e disgustoso, del tutto dissimile dal precedente.

Le soluzioni cloroformiche, specialmente se contengono un poco di alcool, in poche ore diventano rosse-brune, assumendo il solito odore.

Per questa sua alterabilità, riesce difficile fissare con esattezza le proprietà fisiche del prodotto integrale.

Proprietà fisiche. — Il punto di fusione del nitrosocloruro greggio varia notevolmente collo stato di purezza. Esso va da 80 a 97°, fissandosi lo più fra i 92 e i 94°.

Si decompone molto rapidamente quando è riscaldato, quasi con esplosione, e lascia un liquido rossastro, del solito odore. Nella decomposizione così determinata si sviluppa acido cloridrico nel residuo pastoso resta del cloruro ammonico.

Il potere rotatorio del nitrosocloruro greggio delle varie frazioni, come si trova dopo averlo seccato comparativamente sopra acido solforico e paraffina, è, in soluzione cloroformica, il seguente:

N.	Potere rotat.	Concentr.	Deviaz. col tubo di 200 mm.	Potere rot. specifico.
1	+ 53°,37	1,90	— 7°,70	— 202°.63
4	+ 48°,32	1,86	— 7°,70	— 206°,98
8	+ 39°,44	1,82	— 7°.42	— 203°.84
12	+ 30°,01	1,93	— 8°,13	— 210°.60
17	+ 19°,01	3,73	— 14°.64	— 196°.2

Come si vede, l'esame dei poteri rotatorii, come pure il fatto che il punto di fusione è costante, ci portano a concludere che si tratti sempre dello stesso nitrosocloruro o dello *stesso miscuglio di nitrosocloruri*, non ostante si parta da frazioni che differiscono per potere rotatorio. Notevole pure il fatto, che da frazioni destrogire, si giunga sempre a nitrosocloruri levogiri, l'opposto cioè di quanto avviene per il carvene.

Scissione del nitrosocloruro integrale. — Come è noto, il Wallach dimostrò che, partendo da un solo terpene, destro o levogiro (Limonene, Fellandrene α e β ecc.), si formano normalmente, col cloruro di nitrosile o coll'acido nitroso ecc., due composti stereoisomeri, α e β, che differiscono solo per le proprietà fisiche, cioè per punto di fusione, potere rotatorio, solubilità specifica in cloroformio, acetone ecc.

Nel nostro caso, essendo partiti da prodotti di potere rotatorio così differente, ed evidentemente da miscugli di terpeni, era ancor più probabile che il nitrosocloruro ottenuto fosse un miscuglio di due o più componenti; perciò, seguendo sistematicamente il metodo usato dal Wallach per il nitrosocloruro del carvene (Ann., 252, pag. 112), tentammo la divisione del nostro prodotto utilizzandone l'eventuale differenza di solubilità delle due frazioni nel cloroformio, nel modo seguente:

Si sciolgono gr. 3,5 di nitrosocloruro in 5 cmc. di cloroformio secco, facendolo digerire a freddo per qualche minuto, ed aggiungendo a poco a poco un'eguale quantità di solvente.

La massa, dapprima pastosa, diventa molle, ed allora si filtra a pressione e si lava con un poco di cloroformio e poi con alcool metilico.

Al filtrato si aggiungono cmc. 30 di alcool metilico, che precipitano rapidamente il nitrosocloruro disciolto.

Si ottengono così due frazioni, che lavate con alcool metilico e seccate, pesano rispettivamente:

Gr. 1,6234 la meno solubile, che, analogamente a quanto fa il Wallach per il carvene, chiameremo β;

Gr. 1,4577 la più solubile, α

Il liquido da cui si separa l'α, è rosso, e rapidamente diventa più scuro, acquistando il solito odore.

La frazione α fonde a 101-102°; la β a 100-101°.

Al polarimetro diedero i seguenti risultati in soluzione cloroformica:

Frazione	Concentraz.	Deviazione	Potere rotat. specifico.
Nitrosoclor integr.	1,9	— 8°,70	— 202°,63
α	1,66	— 8°,14	— 245°,18
β	1,66	— 8°,63	— 259°,93

L'operazione si ripetè sopra una quantità maggiore, con procedimento perfettamente analogo. Si ottennero anche qui due frazioni, α e β, i cui poteri rotatorii sono:

Frazione	Concentraz.	Deviazione	Potere rotat. specifico.
Integrale	1,53	— 6°,21	— 202°,41
α	1,521	— 7°,04	— 231°,42
β	1,528	— 7°,36	— 242°,10

L'aumento del potere rotatorio delle due frazioni anche sul prodotto greggio è da noi attribuito al fatto che questo è sempre un poco alterato, e che il prodotto di decomposizione è otticamente attivo, ma destrogiro.

Già si vede da questa prima separazione, come ci siano costantemente due frazioni che differiscono fra loro per potere rotatorio, e come la α sia meno attiva delia β. Proseguendo la separazione sulle due frazioni, cioè sciogliendo in cloroformio e precipitando con alcool, più volte, si è riusciti ad ottenere due nitrosocloruri, α e β, di diversissima solubilità e potere rotatorio:

α $\alpha_D = - 175°$ punto fus. 101-102°
β $\alpha_D = - 285°$ » » 100-101°.

Si può quindi ritenere senz'altro, che esistano, nel miscuglio di nitrosocloruri da noi preparato, *almeno* due nitrosocloruri, vicinissimi per punto di fusione, ma diversi per potere rotatorio e per la solibilità nei cloroformio.

Il nitrosocloruro meno solubile, β (p. f. 100-101°), ha un potere rotatorio più elevato di quello più solubile, α (p. f. 101-102°), al contrario di quanto avviene per il nitrosocloruro del carvene (Ann., 252, pag. 151).

Una certa differenza si nota pure nelle forme cristalline, di cui si farà a suo tempo uno studio. Da soluzioni cloroformiche,

precipitando con alcool metilico, si ha la forma α cristallizzata in laminette rombiche più o meno allungate, mentre la forma β è in laminette triangolari, modificate anche in trapezoidi od in esagoni.

Ma le maggiori differenze si hanno nel potere rotatorio e nelle solubilità in cloroformio. Un grammo di α si scioglie in poche goccie di solvente, mentre la stessa quantità di β non si scioglie in una quantità quintupla di questo.

Analisi del nitrosocloruro greggio. — L'analisi del nitrosocloruro porta a dati molto vicini al calcolato per $C_{10}H_{16}$, NOCl, che dà una percentuale di cloro del 17,59.

Sostanza gr. 0,2308	$AgNO_3$	consumati cmc.
pari a Cl , 0.04119	10	Cl °/° 17,3 .

Nella combustione colla calce si osserva lo sviluppo di vapori acri, a reazione fortemente alcalina.

Preparazione di grandi quantità di nitrosocloruro. — Volendo intraprendere uno studio di questo composto, e richiedendosi perciò molto prodotto, necessitava di produrlo in grande senza diminuirne la resa, condizione indispensabile. data la rapidità con cui esso si altera subito dopo la sua preparazione.

Provando la reazione sopra 10-20 cmc. e man mano crescendo fino a 200, si ottenne sempre la medesima resa; solo, l'operazione durava necessariamente più a lungo e richiedeva una energica agitazione meccanica. L'apparecchio da noi usato è molto simile a quello descritto dal Deussen (Ann., 369, pag. 1) per il nitrosocloruro del cariofillene.

L'apparecchio consta di un grande vaso di vetro a pareti sottili, immerso in un recipiente circondato da materie coibenti, pieno di un forte miscuglio frigorifero, che porta a — 20° circa, con scarico d'acqua a mezzo di un sifone. Il vaso si fissa con un anello di piombo, che gli impedisce di galleggiare o di spostarsi: ed in esso, che contiene l'essenza ed il nitrito di amile, gira rapidamente un agitatore di vetro, mosso da una piccola turbina ad acqua.

L'acido cloridrico alcoolico vi gocciola a mezzo di un robinetto e prima passa per un lungo serpentino, immerso pure in un miscuglio frigorifero, che lo riceve da un sovrapposto recipiente. Per la stessa via si fa arrivare anche l'alcool che serve. alla fine dell'operazione, alla precipitazione totale del nitrosocloruro forma-

tosi. Per 200 cmc. di essenza l'operazione dura circa due ore. Non conviene accelerare, perchè il raffreddamento non sarebbe possibile, mentre esso ha una grandissima influenza sulla resa; nè conviene rallentare di più, per il fatto che il nitrosocloruro, che comincia a precipitare quando un terzo circa dell'acido è disceso, per una lunga permanenza nelle acque madri, comincierebbe a decomporsi.

Con questo metodo la resa è presso a poco la medesima. Per 200 cmc. di essenza, si usarono:

Nitrito di amile.	cmc.	280
Alcool solvente	»	500
Acido cloridrico alcoolico .	»	360
Alcool per precipitare . .	»	200

I cmc. 360 di alcool cloridrico corrispondevano a 240 di acido cloridrico acquoso. Dalla 12ª frazione, che ci servì principalmente, avendone una proporzione maggiore rispetto alle altre, si ottennero circa 50 grammi di nitrosecloruro secco.

Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone.

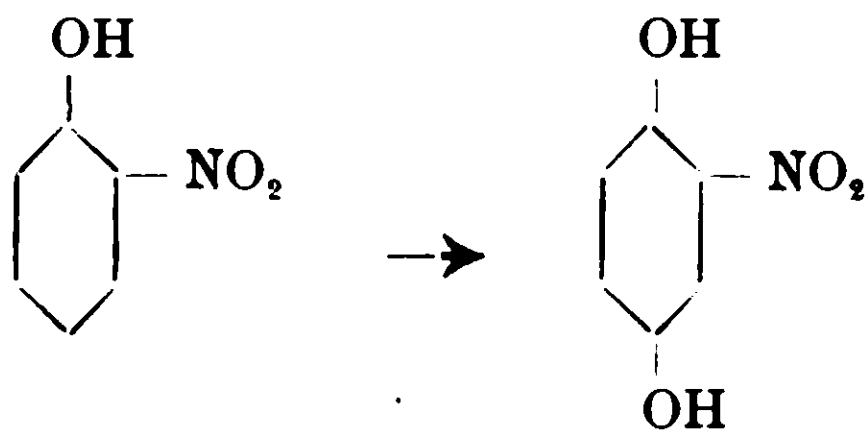
Nota V di G. BARGELLINI e S. AURELI.

(Giunta il 6 luglio 1911).

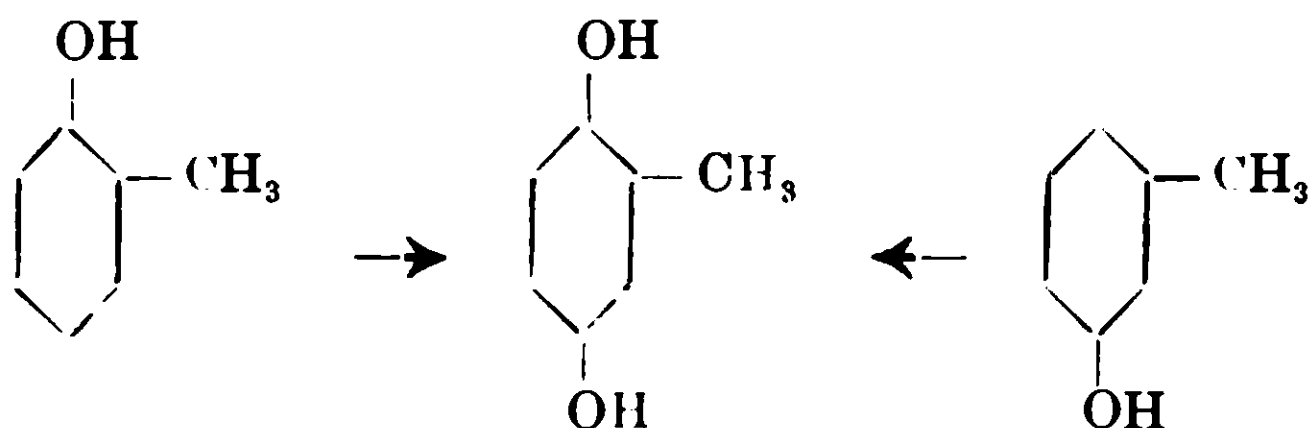
L'azione dei persolfati sui fenoli è stata più volte messa a profitto per introdurre un nuovo ossidrile fenico nell'anello benzenico.

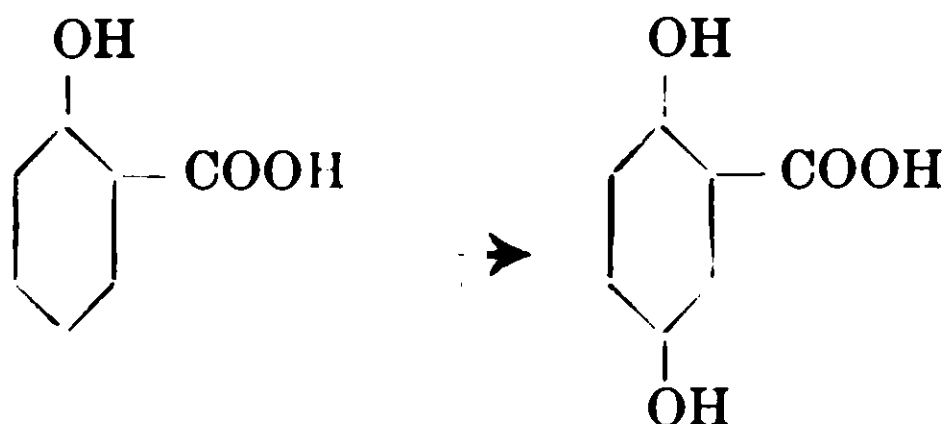
Il primo ad osservare questa maniera di reagire dei persolfati fu Elbs ([1]) il quale lasciando stare per due giorni a temp. ordin. una soluzione alcalina di o-nitrofenolo con persolfato ammonico, ottenne, insieme a molto nitrofenolo inalterato, il nitroidrochinone con una rendita del 30-40 %.

([1]) Elbs, J. pr. Ch. (2) 48, 179 (1893).

OH — NO_2 → OH — NO_2 — OH

Elbs notò inoltre che la rendita in nitroidrochinone non aumenta, anzi diminuisce, adoprando un grande eccesso di persolfato.

Qualche anno dopo, in un brevetto [1] fu descritta l'ossidazione del fenolo in soluzione alcalina con persolfato di potassio, come un metodo per preparare l'idrochinone: secondo il medesimo brevetto, l'o-cresolo e il m-cresolo nelle stesse condizioni sono trasformati in omo-idrochinone:

OH — CH_3 → OH — CH_3 — OH ← CH_3 — OH

In un altro brevetto [2] venne descritta la trasformazione analoga dell'acido salicilico in acido idrochinon-carbonico

OH — COOH → OH — COOH — OH

e degli acidi o-, e m-cresotinico in due acidi omo-idrochinon-carbonici.

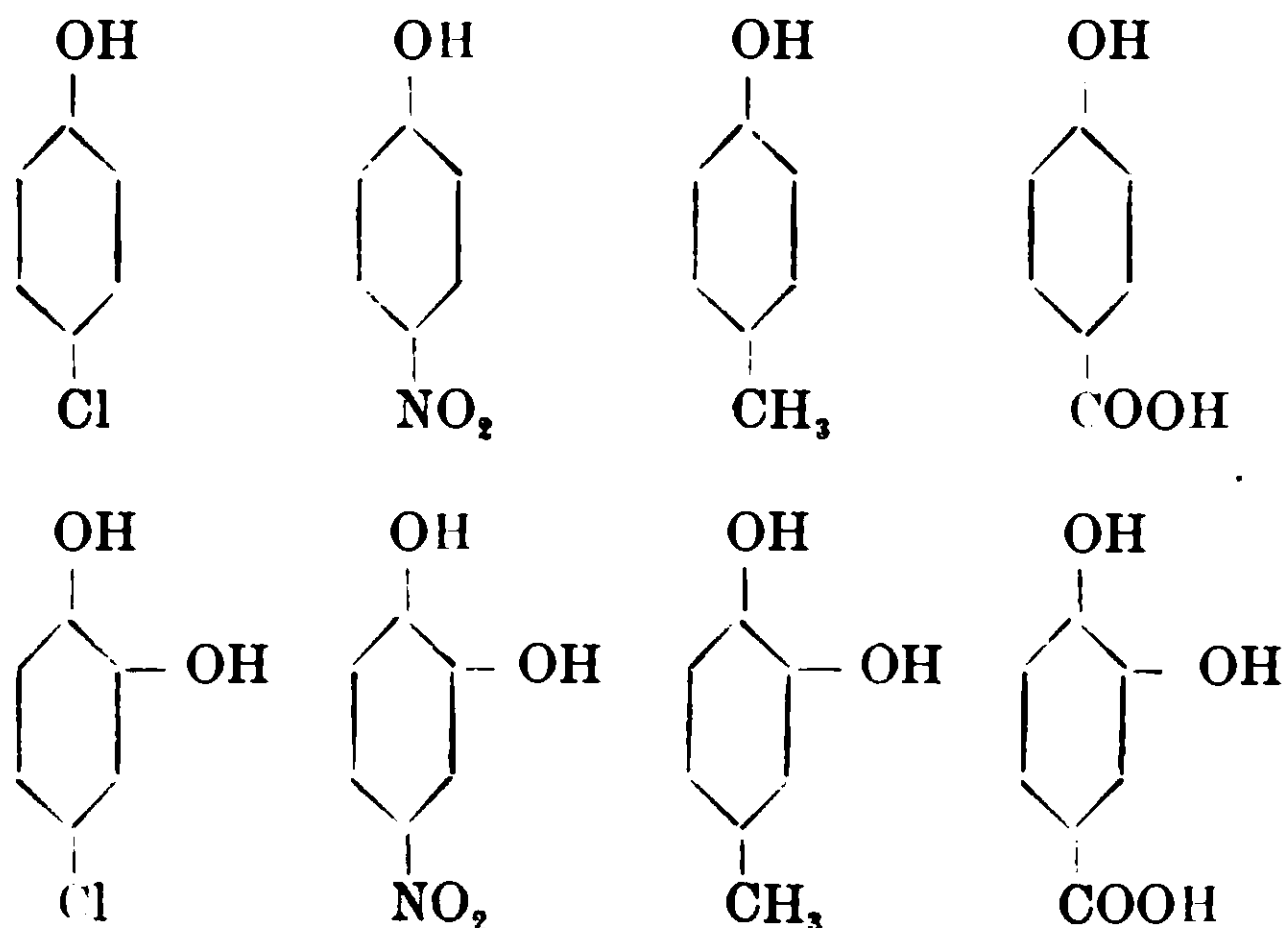
In generale si può dire che *quando un persolfato agisce in soluzione alcalina sopra un fenolo, entra un nuovo ossidrile in posizione para a quello già presente nella molecola.*

Quando però la posizione para all'ossidrile è occupata da

[1] D. R. P. 81068 — B., 28, R., 666 (1895).
[2] D. R. P. 81297 — B., 28, R., 692 (1895).

qualche sostituente, il nuovo ossidrile entra in posizione orto a quello che già esisteva e si formano derivati della pirocatechina. Così ([1]) dal p-cloro-fenolo, dal p-nitro-fenolo dal p-cresolo, dall'acido p-ossi-benzoico si formano rispettivamente la 4-cloro-pirocatechina, la 4 nitro-pirocatechina, la omo-pirocatechina e l'acido protocatechico:

OH	OH	OH	OH
Cl	NO_2	CH_3	COOH

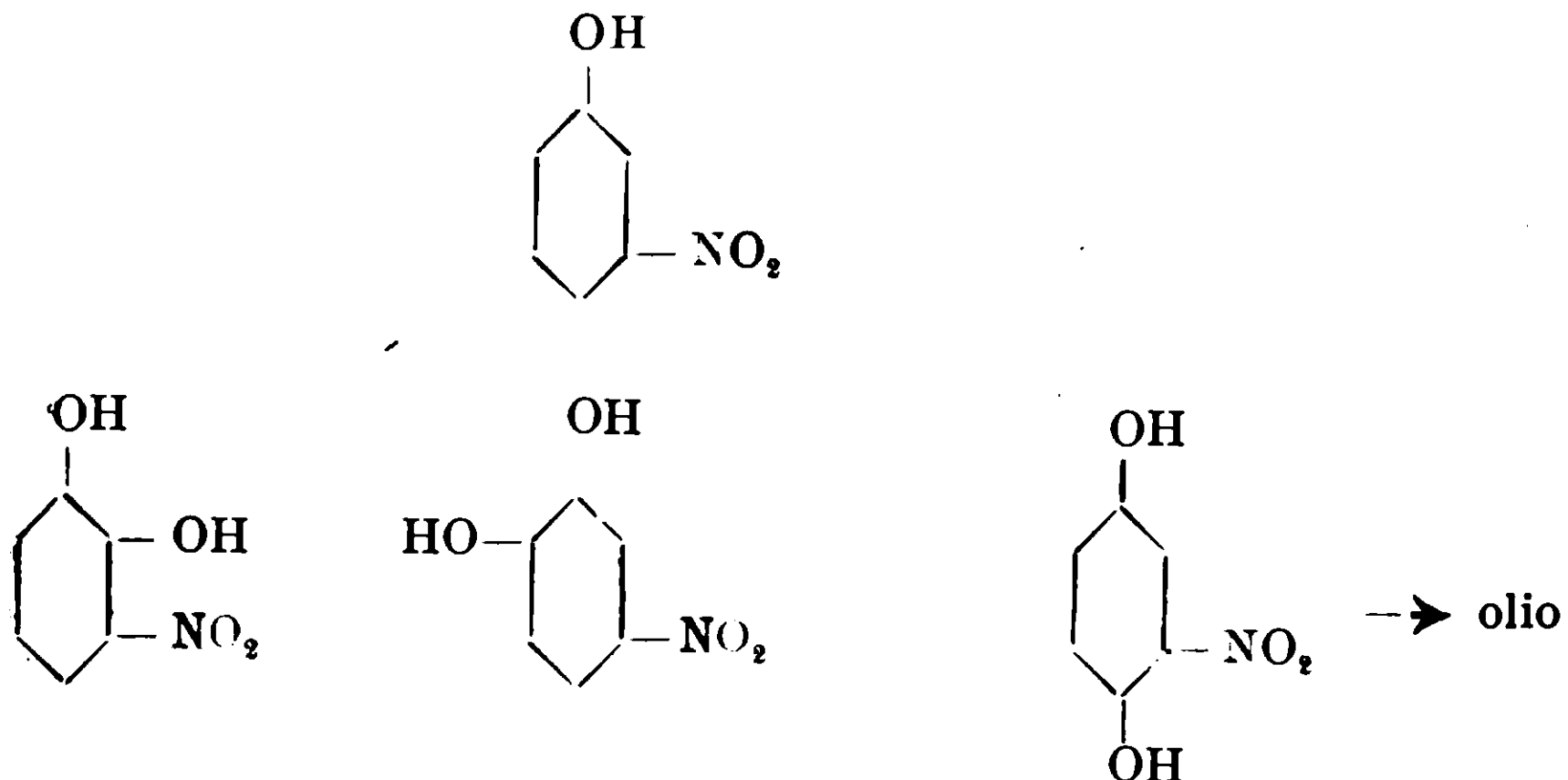
OH, – OH	OH, – OH	OH, – OH	OH, – OH
Cl	NO_2	CH_3	COOH

Le due regole sopra rammentate sembra però che valgano soltanto per le ossidazioni in soluzione alcalina.

Bamberger e Czerkis ([2]) ossidando il m-nitrofenolo con persolfato di potassio in soluzione solforica ottennero le due nitro-pirocatechine isomere e un olio (che si decomponeva dando acido succinico) prodotto probabilmente di una ulteriore ossidazione del nitro-idrochinone, formatosi nella prima fase della reazione per introduzione di un ossidrile fenico in posizione para a quello che esisteva già nella molecola del m-nitrofenolo:

([1]) D. R. P. 81298 — B., 28, R., 693 (1895).
([2]) Bamberger e Czerkis, J. pr. Ch. (2) 68, 480 (1903).

OH

— NO_2

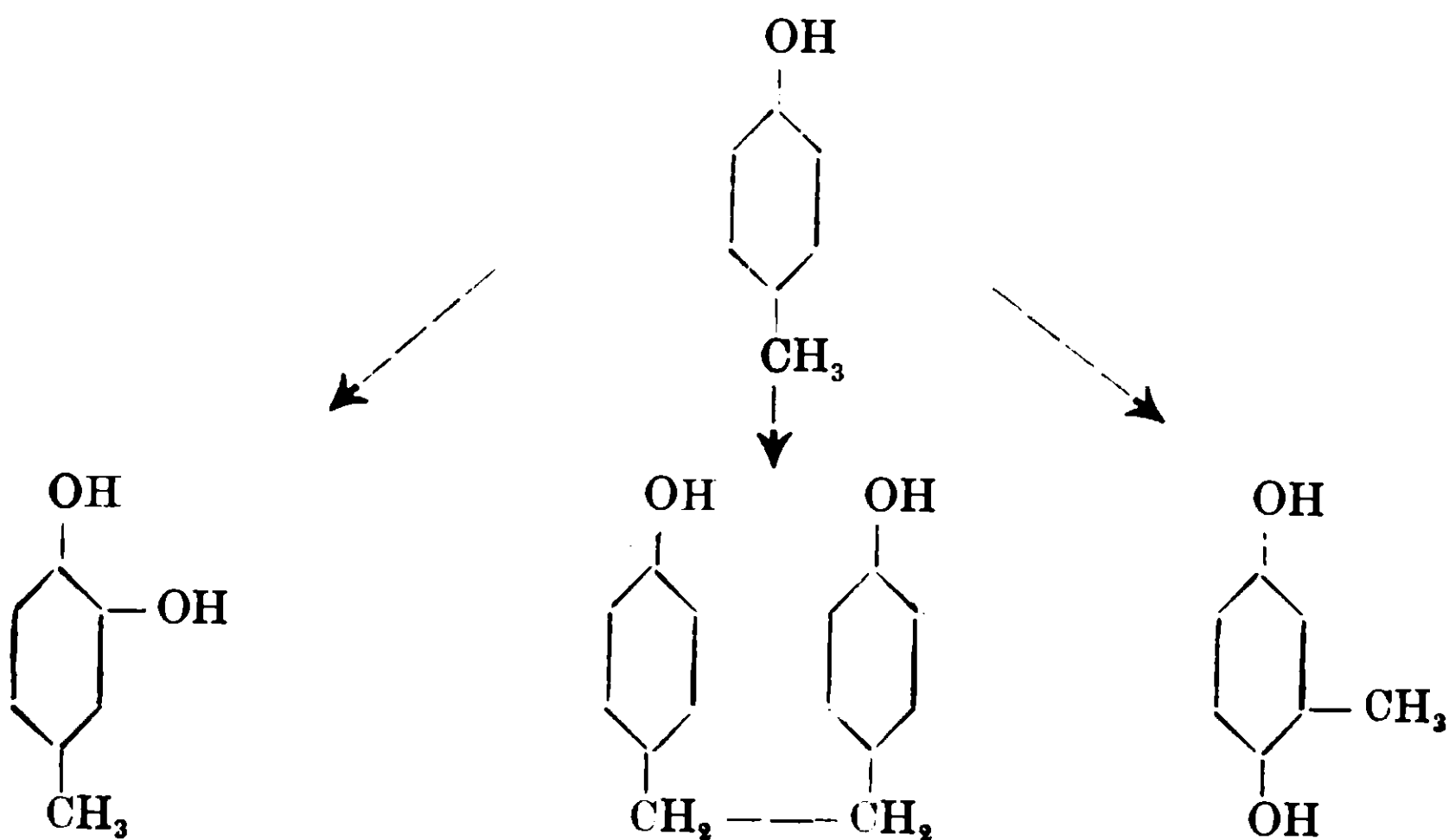
OH — OH — NO_2 | OH HO— — NO_2 | OH — NO_2 OH → olio

Da questa esperienza può dedursi che l'azione del persolfato in soluzione acida, dà origine a diversi isomeri: e questo fatto è confermato dalla ossidazione del fenolo con persolfato in soluzione acida, eseguita dagli stessi autori (2) i quali notarono la formazione contemporanea di pirocatechina e di chinidrone.

Una interessante Nota di Kumagai e Wollfenstein (1) ci dimostra poi quanto sia differente l'azione dei persolfati in soluzione alcalina, neutra o acida.

Mentre, come è stato accennato prima, da p-cresolo e persolfato di potassio in soluzione alcalina si forma omopirocatechina, in soluzione neutra si ha il p-p-diossi-dibenzile, in soluzione acida si ha invece un cambiamento di posto del gruppo CH_3 e si forma omoidrochinone.

OH

CH_3

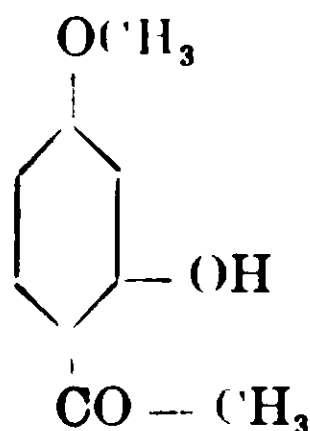
OH — OH CH_3 | OH OH CH_2 —— CH_2 | OH — CH_3 OH

(1) Bamberger e Czerkis, J. pr. Ch. (2) 68, 486 (1903).
(2) Kumagai e Wollfenstein, B., 41, 297 (1908).

Considerando questi esempi che si ritrovano nella letteratura chimica. ci sembrò interessante studiare l'azione dei persolfati sui derivati ossidrilici dell'acetofenone. non solo per cercar di giungere per questa via a derivati dell'ossiidrochinone, ma anche per constatare. se oltre all'introduzione di un nuovo ossidrile fenico nell'anello benzenico, venisse ossidata, per azione dei persolfati. anche la catena laterale, con una reazione analoga a quella che osservò Pastureau (¹) il quale, facendo agire l'acqua ossigenata in mezzo acido sull'acetofenone, ebbe l'ossi-acetofenone

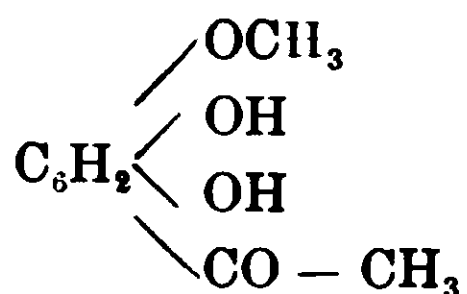
$$C_6H_5 - CO - CH_3 \longrightarrow C_6H_5 - CO - CH_2 - OH$$

insieme aa acido benzoico.

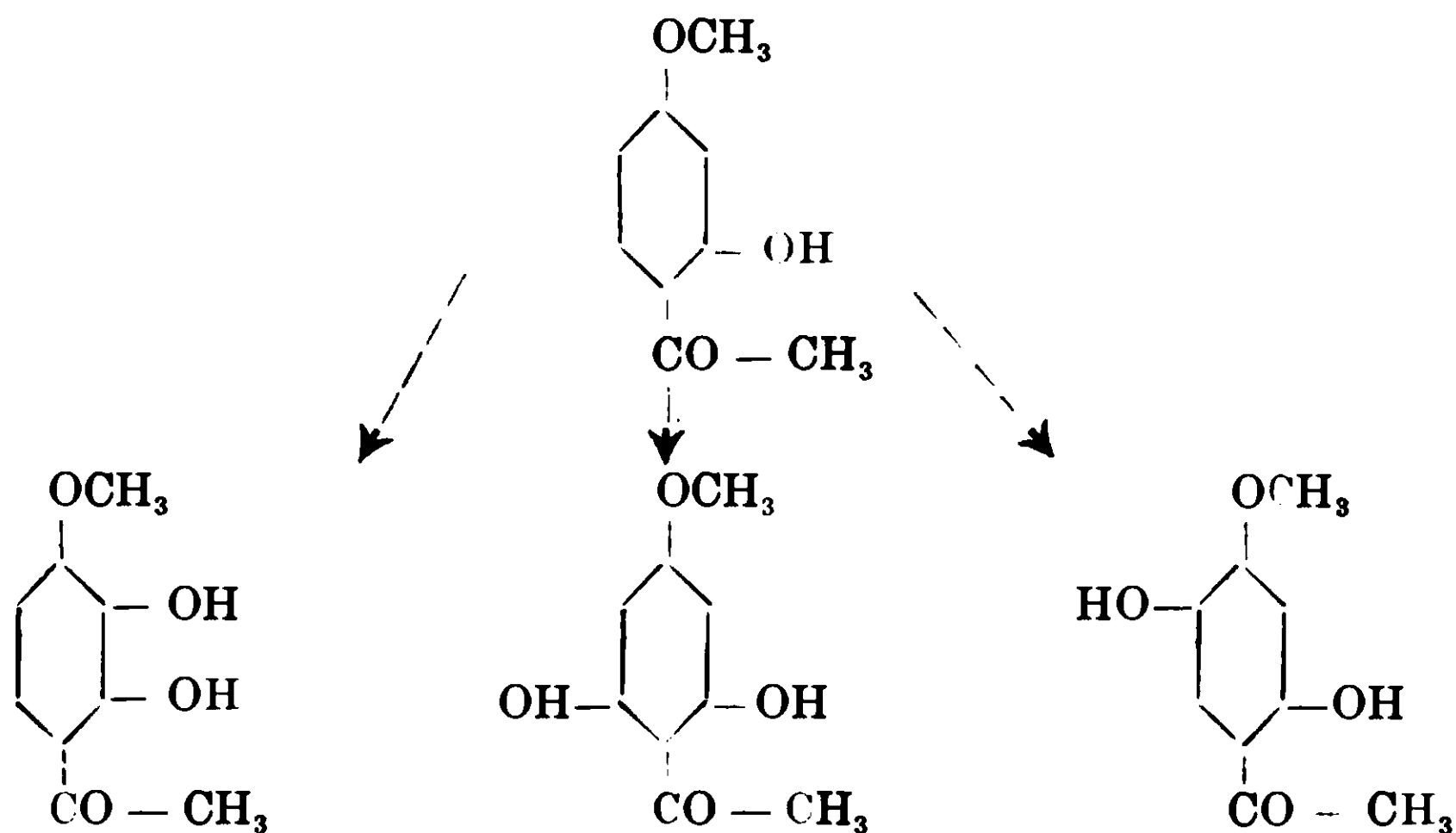
Il composto di partenza più adatto per le nostre ricerche ci sembrò il peonolo (4-metossi-2-ossi-acetofenone)

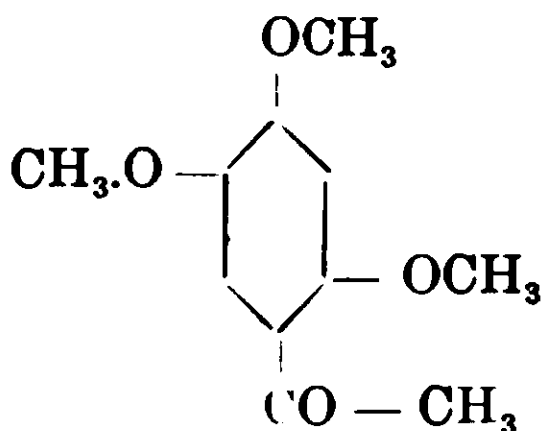
$$\begin{array}{c} OCH_3 \\ | \\ C_6H_3 - OH \\ | \\ CO - CH_3 \end{array}$$

prima di tutto perchè la sua costituzione è stabilita con sicurezza (²) e anche perchè. contenendo esso un ossidrile fenico libero ed un ossimetile, avremmo avuto occasione di notare colle nostre ricerche se il gruppo $- O - CH_3$ esercita qualche influenza direttiva sul nuovo ossidrile fenico che entra nella molecola in modo da fargli prendere una posizione diversa da quella che ci si potrebbe aspettare secondo la regola generale sopra esposta. Trattando il peonolo *in soluzione alcalina* con persolfato di potassio o di ammonio nelle più diverse condizioni (in presenza o no di sali di ferro, a freddo o a caldo, per poche ore oppure per più giorni) ottenemmo sempre un *unico* composto fusibile a 164° che per il suo comportamento chimico e per l'analisi sua e del suo acetilderivato fusibile a 118-119°, è da ritenersi un etere monometilico di un triossi-acetofenone:

(¹) Pastureau, Bl., (4) 5, 227 (1909).
(²) Nagai, B., 24, 2847 (1891).
Tahara, B., 24, 2460 (1891).
v. Kostanecki e Rózycki, B., 34, 102 (1901).

$$C_6H_2\begin{cases} OCH_3 \\ OH \\ OH \\ CO - CH_3 \end{cases}$$

Si trattava di vedere in quale posizione era entrato il nuovo ossidrile, se cioè dal peonolo si era formato un derivato del pirogallolo, della floroglucina o dell'ossiidrochinone:

OCH₃ / OH / CO — CH₃ (anello benzenico)

OCH₃ / — OH / — OH / CO — CH₃   OCH₃ / OH — / — OH / CO — CH₃   OCH₃ / HO — / — OH / CO — CH₃

Per decidere la questione, eterificammo il composto ottenuto con ioduro di metile o meglio con solfato dimetilico in soluzione alcalina: avemmo così un etere dimetilico di un triossi-acetofenone, fusibile a 114–115° e un etere trimetilico dello stesso triossi-acetofenone, fusibile a 101-102°. Questo etere trimetilico presentava tutte le proprietà del 2-4-5-trimetossi-acetofenone descritto da Reigrodski e Tambor [4] e da Bargellini e Avrutin [5]

OCH₃ / CH₃.O — / — OCH₃ / CO — CH₃

[4] Reigrodski e Tambor, B., 43, 1964 (1910).
[5] Bargellini e Avrutin, Gazz. chim. ital., 40 (2) 342 (1910).

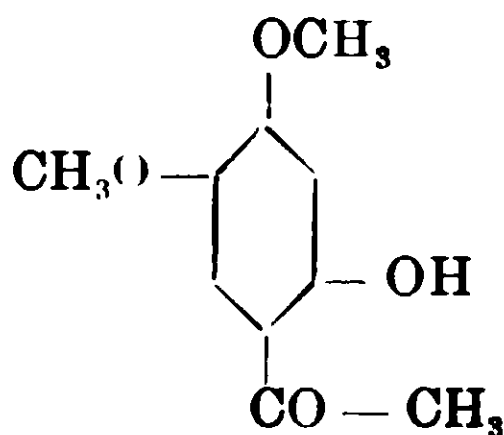
Lo caratterizzammo anche meglio preparandone i prodotti di condensazione coll'aldeide anisica e co'l'aldeide veratrica, i quali risultarono perfettamente identici ai calconi che dal 2-4-5-trimetossi-acetofenone avevano preparato Bargellini e Avrutin.

Ciò dimostra che, per azione del persolfato, il peonolo era stato trasformato in etere 4-metilico del 2-4-5-triossi-acetofenone; cioè, secondo la prima regola generale sopra riportata, il nuovo ossidrile fenico era entrato in posizione para a quello già esistente nella molecola, senza che la presenza del gruppo $-O-CH_3$ in posizione 4 fosse di impedimento e senza che la catena laterale $-CO-CH_3$ venisse affatto ossidata.

Questa nuova maniera di sintesi del 2-4-5-trimetossi-acetofenone dal peonolo costituisce inoltre una chiara dimostrazione della formula di questo chetone, la cui costituzione del resto si poteva considerare come stabilita con sicurezza dalla sua ossidazione ad acido asaronico, eseguita da Bargellini e Avrutin.

Abbiamo già incominciato una serie analoga di esperienze, partendosi invece dal 4-metossi-2-ossi propiofenone e seguendo la medesima via, per ottenere il 2-4-5-trimetossi-propiofenone e dare così una dimostrazione sicura della costituzione di questo chetone che per altra via non ci è finora riuscita.

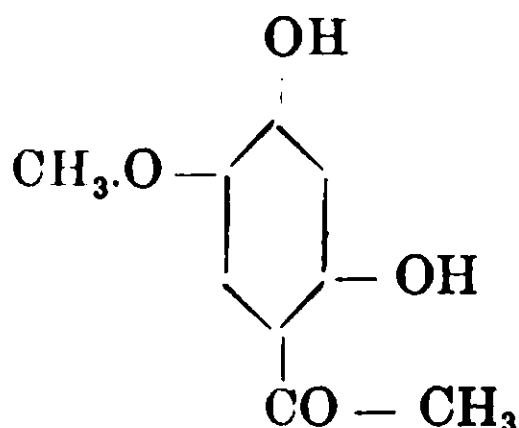
Riguardo all'etere dimetilico fusibile a 114–115°, ottenuto dall'etere monometilico per parziale eterificazione (insieme coll'etere trimetilico) crediamo giusto attribuirgli la formula di etere 4-5-dimetilico del 2-4-5-triossi-acetofenone

```
          OCH3
           |
  CH3O —/\
        |  |
        |  |— OH
         \/
          |
          CO — CH3
```

perchè da molti esempi che si ritrovano nella letteratura chimica è da dedursi che gli ossidrili in posizione orto alle catene laterali sono quelli più difficilmente eterificabili.

Noi volemmo poi eseguire la saponificazione del 2-4-5-trimetossi-acetofenone (preparato dall'ossiidrochinon-trimetiletere) in soluzione acetica con HBr ($d = 1,47$) secondo le indicazioni di Störmer [1].

[1] Störmer, B., 41, 321 (1908).

Come prodotto *unico* della reazione ottenemmo un altro etere monometilico del 2-4-5-triossi acetofenone, fusibile a 166°. dei quale preparammo pure l'acetilderivato fusibile a 126-128°. A questo composto, differente ancora per l'aspetto cristallino dall'etere 4-metilieo del 2-4-5-triossi-acetofenone, è da attribuirsi la formula di etere 5-metilico dello stesso 2-4-5-triossi-acetofenone:

OH
$CH_3.O$ — [ring] — OH
CO — CH_3

e ciò d'accordo colle osservazioni di Störmer che notò che gli ossimetili in posizione orto o para alle catene laterali vengono saponificati facilmente, mentre una grande resistenza alla saponificazione offrono gli ossimetili che stanno in posizione meta.

È interessante notare che facendo agire il perossido di sodio sulla soluzione alcalina di peonolo. tutto il peonolo resta inalterato, mentre per azione dell'acqua ossigenata sul peonolo in soluzione acetica si ottiene una mescolanza di diversi composti, che sono probabilmente tutti e tre gli isomeri teoricamente prevedibili (eteri 4-metilici dei triossi-acetofenoni) che dal peonolo si possono avere per introduzione di un nuovo ossidrile fenico nella molecola.

Continuiamo questo studio dell'azione dell'acqua ossigenata sul peonolo. che sarà oggetto di una prossima comunicazione.

PARTE SPERIMENTALE.

4-metossi-2-ossi-acetofenone-Peonolo. — Gr. 15 di resacetofenone (preparato da resorcina e ac. acetico col metodo indicato da Nencki e Sieber) [1] furono disciolti in 50 cc. di alcool metilico contenente gr. 19 di solfato dimetilico (circa una molecola e mezza) e alla soluzione calda furono aggiunti gr. 6 di idrato sodico, sciolto in poca acqua. Si ha una viva reazione e il liquido si colora in giallo rossastro. Dopo poco tempo, si aggiunge acqua e si fa distillare l'alcool in corrente di vapore. Si acidifica poi con acido solforico e si fa distillare di nuovo in corrente di vapore.

[1] Nencki e Sieber, J., pr. Ch. (2) 23, 147 (1881).

Distilla così il peonolo il quale si deposita sotto forma di olio che presto solidifica. Siccome è sempre mescolato con piccole quantità di etere dimetilico del resacetofenone, si fa digerire per breve tempo a b. m. con una soluzione di idrato sodico che scioglie il peonolo e lascia indisciolto l'etere dimetilico Il peonolo si riottiene poi. acidificando la soluzione alcalina.

Fatto cristallizzare dall'alcool diluito, si ha in aghetti bianchi fusibili a 50°.

Azione dei persolfati sul peonolo — In una soluzione di gr. 26 di idrato sodico in 200 cc. di acqua furono disciolti gr. 10 di peonolo e vi fu aggiunta poi una soluzione di gr. 1 di solfato ferroso in 10 cc. di acqua e infine a poco a poco una soluzione di gr. 35 di persolfato di potassio in 250 cc. di acqua.

Il liquido che diventò subito rosso scuro fu lasciato stare a temperatura ordinaria agitandolo spesso e riscaldandolo leggermente a b. m. per qualche minuto ogni 12 ore.

Dopo 4 o 5 giorni si acidificò con acido solforico diluito e si distillò in corrente di vapore il peonolo che sempre, più o meno. resta inalterato. Dal liquido rosso bruno per raffreddamento si depositò una sostanza cristallina di colore rossastro che fu raccolta su filtro: dal liquido filtrato, estraendo con etere, si potè ottenere un'altra piccola quantità della medesima sostanza. Questa fu disciolta nell'acqua calda e fu fatta bollire con carbone animale: per raffreddamento si depositò una sostanza cristallina di leggero colorito giallognolo fusibile intorno a 160°.

La rendita è di circa gr. 2 di prodotto, quando si opera nelle condizioni sopra descritte.

Abbiamo provato ad adoprare più o meno persolfato, abbiamo usato il persolfato di ammonio invece che quello di potassio, abbiamo impiegato gr. 5 di solfato ferroso invece di un grammo solo, ma in ogni modo abbiamo ottenuto lo stesso prodotto con rendita sempre minore. Provammo ancora a non aggiungere affatto solfato ferroso, oppure ad adoperare invece allume ferrico, riscaldammo la mescolanza dei reagenti per circa 1-2 ore a b. m., rendemmo alcalino il liquido con ammoniaca invece che con idrato sodico o potassico, variammo insomma in mille modi le condizioni della reazione, ma sempre ottenemmo più della metà dal peonolo inal-

terato e mai più di un grammo o un grammo e mezzo di prodotto. La rendita migliore l'avemmo nelle condizioni sopra descritte.

Il prodotto greggio della reazione fu fatto cristallizzare più volte dall'acqua bollente, da cui l'avemmo infine in scagliette bianche, sempre con leggero colorito giallastro, col punto di fusione costante 164°. All'analisi dette i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2472	: CO_2 gr.	0,5343 :	H_2O gr.	0,1218
Donde per cento Trovato	: C	58,94 :	H	5,47
Per $C_9H_{10}O_4$ Calcolato	: C	59,34 :	H	5,49

Questa sostanza, per i dati analitici che fornisce e per il suo comportamento chimico che ora descriveremo è un etere monometilico di un triossi-acetofenone e precisamente *4-metossi-2-5-diossi-acetofenone*.

È facilmente solubile nell'alcool e nell'acido acetico: si scioglie a caldo nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio, più difficilmente nel tetracloruro di carbonio. È quasi insolubile nell'etere di petrolio. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

La sua soluzione acquosa dà con cloruro ferrico una colorazione rossa.

Acetilderivato — Gr. 2 di 4-metossi-2-5-diossi-acetofenone furono riscaldati a ricadere, insieme con gr. 4 di acetato sodico fuso e cc. 20 di anidride acetica.

Dopo due ore di riscaldamento con una piccola fiamma, fu fatto distillare a pressione ridotta l'eccesso di anidride acetica. Il residuo fu ripreso con acqua, fu fatto bollire con carbone animale e filtrato. Per raffreddamento si depositò l'acetilderivato in piccoli aghetti bianchi che dopo altre cristallizzazioni dall'acqua bollente, raggiunsero il punto di fusione 118-119°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata

Sostanza gr. 0.2136	: CO_2 gr.	0.4603 :	H_2O gr.	0,0997
Donde per cento Trovato	: C	58.77 :	H	5,19
Per $C_{13}H_{14}O_6$ Calcolato	: C	58,64 :	H	5,26

La sostanza si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio: è quasi insolubile nell'etere di petrolio. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla.

Benzoilderivato — Fu preparato aggiungendo un leggero ec-

cesso di cloruro di benzoile ad una soluzione di 4-metossi-2-5-diossi-acetofenone nell'idrato sodico.

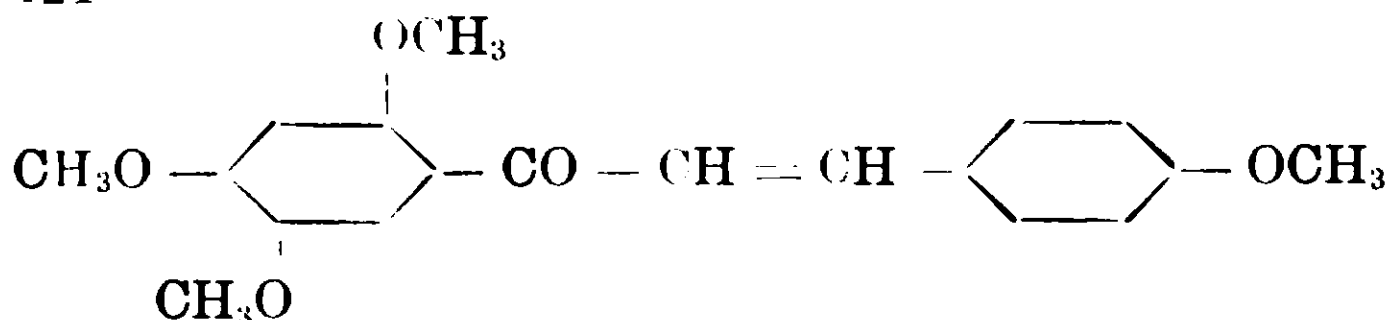
Dopo aver agitato lungamente il liquido a temperatura ordinaria. rimase insolubile una sostanza solida giallastra che fu separata dal liquido alcalino e fu fatta cristallizzare dall'alcool diluito. Polvere cristallina bianca giallastra fusibile a 215°.

Eterificazione del 4-metossi-2-5-diossi-acetofenone — Ad una soluzione di gr. 1 di sodio metallico in 50 cc. di alcool metilico furono aggiunti gr. 2 di 4-metossi-2-5-diossi-acetofenone, fusibile a 164°. Questo si disciolse subito con colorazione rosso-bruna. In questa soluzione furono versati 5 cc. di solfato dimetilico: si ebbe così viva reazione e forte riscaldamento. Quando questo fu cessato, si aggiunsero 100 cc. di soluzione di NaOH al 5 % e si fece distillare a b. m. l'alcool metilico. Il liquido che rimase, dopo raffreddamento, fu estratto con etere.

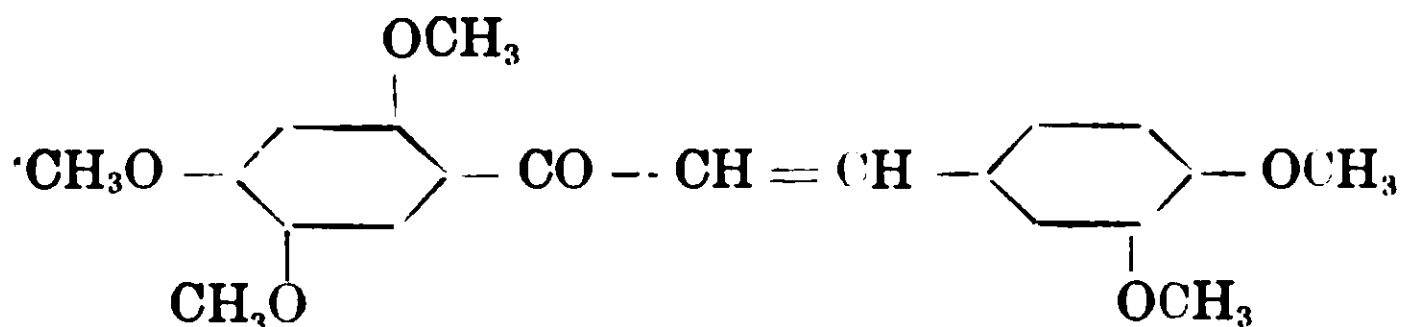
Nel liquido alcalino rimase disciolto l'etere dimetilico del triossi-acetofenone.

L'etere. distillato. lasciò come residuo una sostanza oleosa (gr. 0.5) che dopo pochi istanti diventò solida. Fatta cristallizzare dall'acqua bollente l'avemmo in aghetti bianchi fusibili a 101 102°. Questa sostanza è perfettamente identica al *2-4-5-trimetossi-acetofenone* che Bargellini e Avrutin e anche Reigrodski e Tambor avevano preparato per azione del cloruro di acetile sull'ossiidrochinon-trimetiletere in presenza di cloruro di alluminio sublimato.

Fra le altre prove che facemmo per constatarne in maniera sicura l'identità, lo condensammo con aldeide anisica e con aldeide veratrica in soluzione alcoolica in presenza di KOH al 45 %, ricavandone i due corrispondenti calconi identici a quelli descritti da Bargellini e Avrutin, cioè il *4-2'-4'-5'-tetrametossi-calcone*, fusibile a 123-124°

$$\begin{array}{c} \quad OCH_3 \\ \quad | \\ CH_3O - C_6H_2 - CO - CH = CH - C_6H_4 - OCH_3 \\ | \\ CH_3O \end{array}$$

e il *3-4-2'-4'-5'-pentametossi-calcone*, fusibile a 158° ([1])

([1]) Nella indicata Nota di Bargellini e Avrutin, per errore di stampa, fu riportato il punto di fusione 155°.

$$CH_3O - C_6H_2(OCH_3)_2 - CO - CH = CH - C_6H_2(OCH_3)_2 - OCH_3$$

4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone — Il liquido dal quale con etere era stato estratto il trimetossi-acetofenone, fu acidificato con acido solforico ed estratto con etere.

Dopo aver distillato l'etere, rimase come residuo una sostanza solida rossastra la quale fu fatta cristallizzare dall'acqua bollente con carbone animale. Per raffreddamento si depositò dal liquido filtrato una sostanza in bellissimi aghi bianchi un po' giallastri. Dopo oltre cristallizzazioni dall'acqua bollente, l'ottenemmo col punto di fusione costante 114–115°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0,2430	: CO_2 gr.	0,5449 :	H_2O gr.	0,1292
Donde per cento Trovato	: C	61,15 :	H	5,90
Per $C_{10}H_{12}O_4$ Calcolato	: C	61,22 :	H	6,12

Questo 4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone si scioglie molto facilmente nell'alcool, nel benzolo e nell'acetone.

La sua soluzione acquosa dà con cloruro ferrico una colorazione verde.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla.

Da questo etere dimetilico, in soluzione alcalina, per azione del solfato dimetilico, si ottiene il 2-4-5-trimetossi-acetofenone fusibile a 101-102°.

Acetilderivato — Fu preparato come l'acetilderivato dell'etere monometilico precedentemente descritto. Fu purificato facendolo cristallizzare da una mescolanza bollente di alcool e acqua a parti eguali. Si deposita per raffreddamento in piccoli aghetti bianchi fusibili a 145-147°. La loro forma cristallina è caratteristica perchè, osservati al microscopio, si vedono incurvati.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0.2057	: CO_2 gr.	0.4567 :	H_2O gr.	0.1074
Donde per cento Trovato	: C	60.55 :		5,80
Per $C_{12}H_{14}O_5$ Calcolato	: C	60,51 :		5,88

Questo acetilderivato del 4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone è poco solubile nell'acqua: più facilmente si scioglie nell'alcool, nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla.

4-4'-5'-trimetossi-2'-ossi-calcone — Gr. 1,3 di 4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone furono disciolti in 10 cc. di alcool insieme con gr. 1 di aldeide anisica. A questa soluzione furono aggiunti 3 cc. di soluzione di KOH al 45 %.

Dal liquido, che si colorò intensamente in rosso aranciato. dopo due giorni di riposo a temperatura ordinaria, si depositò una sostanza cristallina di colore rosso aranciato. Per aggiunta di circa 50 cc. di acqua, questa sostanza, che è probabilmente il sale di potassio del calcone, si disciolse completamente. Facendo passare una corrente di CO_2 nella soluzione, si depositò una sostanza oleosa giallo rossastra che dopo poco tempo divenne solida. Fatta cristallizzare dall'alcool diluito, l'avemmo in aghetti rossi fusibili a 130°. Si scioglie facilmente nel benzolo e nell'alcool. Nell'acido solforico conc. si scioglie con intensa colorazione rossa aranciata.

Saponificazione del 2-4-5-trimetossi-aeetofenone con acido bromidrico — 2-4-diossi-5-metossi-acetofenone — Gr. 3,6 di trimetossiacetofenone furono disciolti in 15 cc. di acido acetico e alla soluzione furono aggiunti 20 cc. di acido bromidrico (d = 1,47). Il liquido fu riscaldato con una piccola fiamma in un palloncino munito di refrigerante a ricadere. Dopo due ore di riscaldamento, il prodotto della reazione fu gettato in circa 100 cc. di acqua; la soluzione acquosa fu neutralizzata con bicarbonato di sodio e poi fu estratta con etere. L'etere. svaporato, lasciò un residuo resinoso rossastro che fu disciolto nell'acqua e fatto bollire con carbone animale. Dal liquido filtrato per raffreddamento si depositò una bella sostanza cristallizzata in aghetti bianchi leggermente giallognoli che furono purificati con altre cristallizzazioni dall'acqua bollente. La sostanza pura fonde a 166°. Seccata a 100° fino a peso costante dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0.1672	: CO_2 gr.	0,3618 :	H_2O gr.	0,0827
Donde per cento Trovato	: C	59,01 :	H	5,49
Per $C_9H_{10}O_4$ Calcolato	: C	59,34 :	H	5,49

La sua soluzione acquosa si colora in rosso col cloruro ferrico.

Acetilderivato — Fu preparato nella maniera indicata per l'acetilderivato del suo isomero, precedentemente descritto.

Il prodotto della reazione fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'acqua bollente, da cui si deposita in lunghi aghi bianchi fusibili a 127-128°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0.2242	: CO_2 gr. 0,4830 :	H_2O gr. 0,1065	
Donde per cento Trovato :	C 58,75 :	H	5,27
Per $C_{13}H_{14}O_6$ Calcolato :	C 58.64 :	H	5,26

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone.

Nota VI di G. BARGELLINI e E. MARTEGIANI.

(Giunta il 6 luglio 1911).

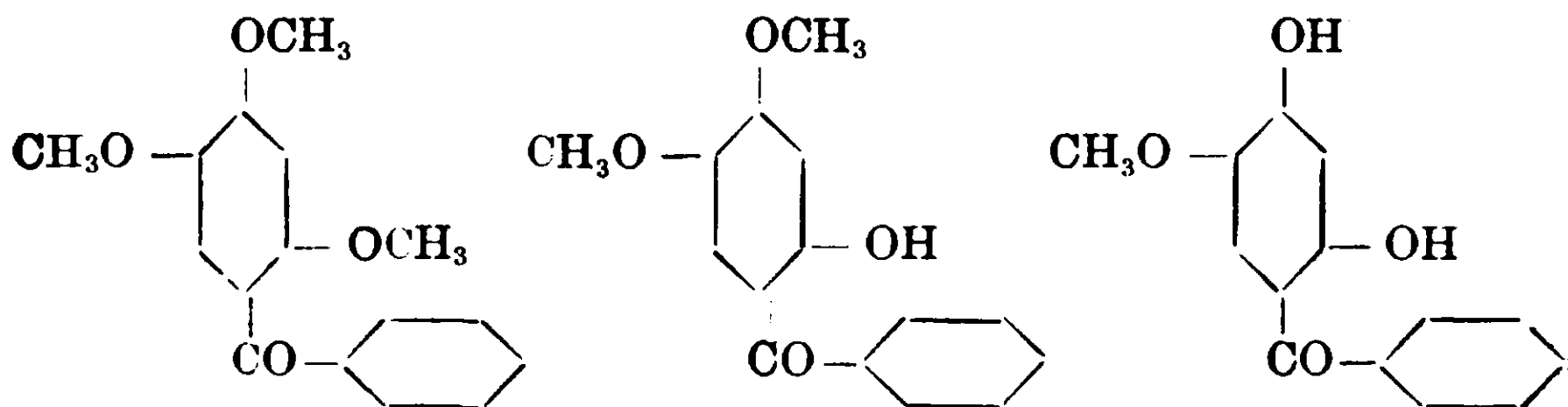
Argomento del nostro lavoro è la continuazione di una serie di ricerche sintetiche da qualche tempo incominciate in questo laboratorio per avere una più esatta conoscenza dei derivati dell'ossiidrochinone, specialmente quelli riferibili a tipi di sostanze organiche che più spesso si trovano in natura.

Descriveremo in questa Nota i prodotti che abbiamo ottenuti per condensazione del cloruro dell'acido benzoico, del cloruro dell'acido anisico e del cloruro dell'acido fenilacetico con l'etere trimetilico dell'ossiidrochinone, in presenza di cloruro di alluminio sublimato.

Nel primo caso si forma un etere trimetilico di un triossi-benzofenone e contemporaneamente un etere dimetilico dello stesso triossi-benzofenone: da queste due sostanze per saponificazione con HBr (d = 1.47) in soluzione acetica, col metodo proposto da Störmer [1], abbiamo potuto ottenere un etere monometilico del medesimo triossi-benzofenone.

A queste tre sostanze (rispettivamente isomere della metil-idrocotoina, della idrocotoina e della cotoina, che si ritrovano nelle corteccie di Coto) crediamo giusto attribuire le formule seguenti:

[1] Störmer, B., 41, 321 (1908).

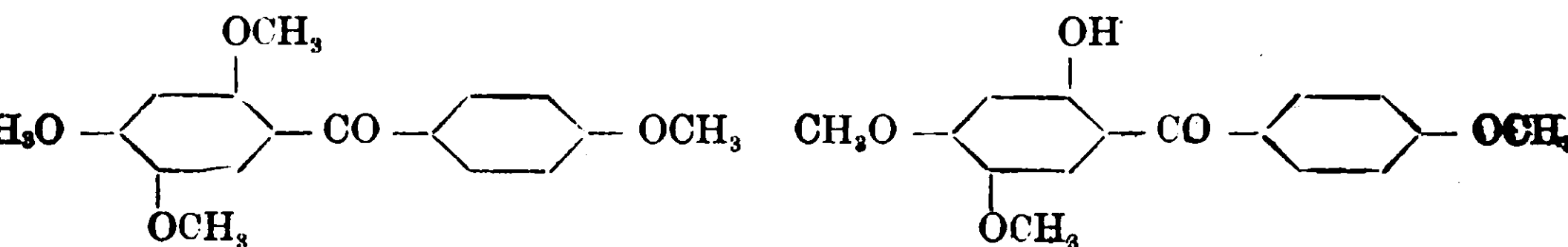
OCH_3 / CH_3O — / — OCH_3 / CO — OCH_3 / CH_3O — / — OH / CO —   OH / CH_3O — / — OH / CO —

perchè dagli esempi che si ritrovano nella letteratura chimica si può dedurre con sicurezza che ogni volta che in un anello benzenico contenente tre ossidrili o tre metossili in posizione 1·2·4 entra una catena laterale, questa prende la posizione 5.

Nell'etere dimetilico (che nella reazione si è formato per l'azione saponificante del cloruro di alluminio sublimato) crediamo che sia libero l'ossidrile della posizione 2, per analogia con molte altre simili reazioni in cui dal cloruro di alluminio viene saponificato l'ossimetile in posizione orto alla catena laterale, benchè alcuni tentativi che noi abbiamo fatto per trasformare questo o-ossichetone in una β-fenil-cumarina siano rimasti infruttuosi.

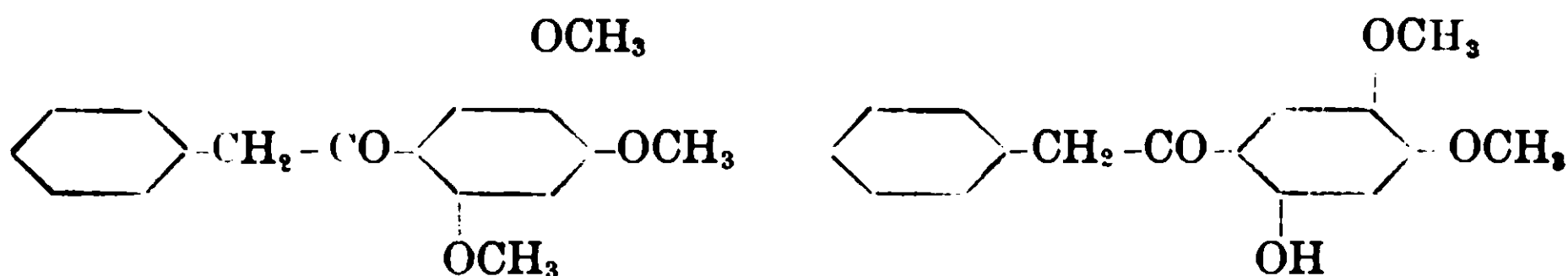
All'etere monometilico assegnamo la formula di 5-metossi-2-4-diossi-benzofenone perchè Störmer notò che nelle saponificazioni con HBr, gli ossimetili in posizione meta alla catena laterale vengono saponificati con grande difficoltà, al contrario di quelli che stanno in posizione orto o para.

Del 2-4-5-trimetossi-benzofenone abbiamo dimostrato la natura chetonica preparandone il fenilidrazone.

Nella condensazione dell'etere trimetilico dell'ossiidroohinone col cloruro dell'acido anisico abbiamo ottenuto un tetrametossi-benzofenone e contemporaneamente un ossi-trimetossi-benzofenone, ai quali, per ragioni analoghe a quelle sopra esposte, crediamo giusto attribuire le formule seguenti:

OCH_3 / CH_3O — — CO — — OCH_3 / OCH_3 OH / CH_3O — — CO — — OCH_3 / OCH_3

Dal primo di questi composti abbiamo potuto ottenere un fenilidrazone, dimostrando così la sua natura chetonica.

Eseguimmo poi la condensazione del cloruro dell'acido fenilacetico con l'etere trimetilico deil'ossiidrochinone in presenza di cloruro di alluminio sublimato, ricavandone derivati della desossibenzoina e cioè, anche in questo caso, un etere trimetilico e un etere dimetilico delia 2-4-5-triossi-desossibenzoina

$$C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_2(OCH_3)_3 \qquad C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_2(OCH_3)_2(OH)$$

dal primo dei qu li ottenemmo un caratteristico fenilidrazone.

PARTE SPERIMENTALE.

Reazione dell'ossiidrochinon-trimetiletere col cloruro dell'acido benzoico — Gr. 11 di cloruro di alluminio sublimato furono posti in un palloncino munito di refrigerante a ricadere con una soluzione di gr. 11 di cloruro di benzoile in cc. 50 di solfuro di carbonio: aggiungendo poco a poco una soluzione di gr. 11 di ossiidrochinon-trimetiletere in 50 cc. di solfuro di carbonio, comincia ad avvenire la reazione con svolgimento di acido cloridrico. La reazione però non è molto vivace: lasciando il palloncino a temperatura ordinaria ed agitando spesso, continua per molti giorni, mentre il cloruro di alluminio si trasforma poco a poco in una massa pastosa rossa.

Poichè notammo che si ottengono i medesimi prodotti dalla reazione sia facendola avvenire a freddo, sia accelerandola con leggero riscaldamento a b. m., credemmo preferibile in generale riscaldare senz'altro a b. m. Dopo circa sei ore non si sviluppa più acido cloridrico e la reazione si può considerare finita. Si decanta allora il solfuro di carbonio che contiene disciolte piccole quantità di cloruro di benzoile e di ossiidrochinon-trimetiletere che non hanno preso parte alla reazione [1] e si decompone con acqua fredda acidulata con acido cloridrico la massa pastosa rossobrana che resta aderente alle pareti del palloncino.

[1] Aggiungendo infatti a questa soluzione solfocarbonica un po' di cloruro di alluminio e riscaldando a b. m., si svolge acido cloridrico e il cloruro di alluminio si trasforma nella solita pasta rossa, dalla quale si può ricavare altro prodotto delia reazione.

Si ottiene così un olio pesante rossastro che dopo breve tempo diventa solido: si separa per filtrazione e si lava oppure si estrae con etere che si fa poi distillare. Il prodotto della reazione così ottenuto è costituito da una mescolanza di trimetossi-benzofenone e ossi-dimetossi-benzofenone. Per separarli, si riscalda per breve tempo a b. m. questa mescolanza con una soluzione di idrato sodico in cui si scioglie soltanto l'ossi-dimetossi-benzofenone. La soluzione alcalina si estrae poi una volta o due con etere (per portarle via un po' di trimetossi-benzofenone che può essere rimasto disciolto nell'acqua) e infine vi si fa passare una corrente di CO_2 che fa separare l'etere dimetilico del triossi-benzofenone sotto forma di scagliette gialle brune. Questi due composti così separati allo stato greggio furono purificati come qui sotto descriveremo.

Da 11 gr. di ossiidrochinon-trimetiletere si hanno in media gr. 7 di etere trimetilico e gr. 2,5 di etere dimetilico.

2-4-5-trimetossi-benzofenone — Nell'acqua fredda è pochissimo solubile mentre vi si discioglie discretamente a caldo e per raffreddamento si deposita cristallizzato in aghetti leggermente giallognoli. Si scioglie molto facilmente nell'alcool, nel benzolo, nel solfuro di carbonio e nell'acetone dalla cui soluzione si deposita ben cristallizzato per aggiunta di acqua fino a intorbidamento. Si discioglie nell'acido solforico conc. con colorazione gialla-aranciata.

Questo trimetossi-benzofenone fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'acqua bollente; l'ottenemmo infine in aghetti che hanno sempre un leggero colorito giallognolo, fusibili a 97°.

La sostanza, seccata in un essicatore ad ac. solforico nel vuoto fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2404	: CO_2 gr.	0,6215 :	H_2O gr.	0,1275
Donde per cento Trovato	: C	70,50 :	H	5,89
Per $C_{16}H_{16}O_4$ Calcolato	: C	70,58 :	H	5,88

Facemmo alcune esperienze per ridurre questo 2-4-5-trimetossi-benzofenone e trasformarlo nell'alcool secondario corrispondente. Sciogliemmo gr. 1 di chetone in 120 cc. di soluzione di potassa alcoolica al 2 % e aggiungemmo gr. 6 di polvere di zinco. Dopo circa due ore di riscaldamento a b. m. fu fatto distillare l'alcool e il residuo fu sciolto nell'acqua bollente. Dopo aver estratto con etere la soluzione acquosa, l'etere, svaporato, lasciò come residuo una sostanza oleosa di color bianco sporco, la quale poco per volta

diventò un poco più densa ma non divenno mai solida. neppure dopo lunga permanenza in essicatore. Anche sciogliendola in altri solventi non potemmo averla pura abbastanza da poterla analizzare.

Mentre il chetone si scioglie nell'ac. solforico cono. con colorazione gialla aranciata, questa sostanza vi si discioglie dando una intensa colorazione rosso-cremisi. La soluziona alcoolica della sostanza per aggiunta di poco ac cloridrico conc. dà una colorazione verde che, con un eccesso di acido, diventa intensamente rossa, mentre. poco per volta. dalla soluzione rossa si deposita una sostanza cristallina bianca fusibile a 116-117°.

Fenilidrazone del 2-4-5-trimetossi-benzofenone — A gr. 1 di trimetossi benzofenone sciolto in 10 cc. di alcool fu aggiunta una soluzione di gr. 0.4 di fenilidrazina in poco acido acetico diluito La mescolanza fu riscaldata a b. m. per circa sei ore finchè, dopo aver fatto svaporare l'eccesso di alcool, cominciò a depositarsi il fenilidrazone bianco cristallino.

Dopo raffreddamento fu filtrato e purificato facendolo cristallizzare più volte da molto alcool bollente. nel quale anche a caldo è poco solubile. L'ottenemmo in scagliette bianche fusibili a 178 179°. Dette all'analisi i seguenti risultati:

Calcolato per $C_{22}H_{22}O_3N_2$: N 7,73; Trovato: N 7.84.

È insolubile nell'acqua, discretamente solubile nel benzolo e nell'acetone, un po' più nel cloroformio. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla-verdastra.

2-ossi-4-5-dimetossi-benzofenone — Si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo. nel cloroformio e anche nell'acqua bollente: per averlo puro è meglio discioglierlo nell'alcool caldo ed aggiungere acqua fino a intorbidamento: si deposita a freddo in cristallini prismatici appiattiti gialli un po' verdastri. La sostanza pura fonde a 106-107°. Con acido solforico conc. dà colorazione gialla aranciata. La soluzione alcoolica si colora con cloruro ferrico in verde giallastro.

Seccata a 100° fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti resultati:

Sostanza gr. 0,2463	: CO_2 gr. 0.6319	: H_2O gr. 0.1157	
Donde per cento Trovato	: C 69,97	: H 5,22	
Per $C_{15}H_{14}O_4$ Calcolato	: C 69.76	: H 5,42	

Questo etere dimetilico del triossi-benzofenone si può ottenere anche dall'etere trimetilico precedentemente descritto, riscaldando a b. m. per alcune ore la sua soluzione nel solfuro di carbonio con egual peso di cloruro di alluminio sublimato e decomponendo poi con acqua la massa pastosa rossastra che è il prodotto della reazione.

Inversamente questo etere dimetilico si può trasformare in etere trimetilico riscaldandolo con ioduro di metile e idrato potassico, oppure, più comodamente, aggiungendo solfato dimetilico alla sua soluzione nel metilato sodico.

Queste due reazioni dimostrano gli stretti rapporti che esistono fra questi due composti, eteri dello stesso triossi-benzofenone.

Acetilderivato del 2-ossi-4-5-dimetossi-benzofenone — Una mescolanza di gr. 3,6 di etere dimetilico, gr. 7,2 di acetato sodico fuso e cc. 36 di anidride acetica fu riscaldata a ricadere per alcune ore con una piccola fiamma. Il prodotto della reazione fu trattato con acqua in eccesso e riscaldato poi a b. m.: restò insolubile una sostanza scura resinosa.

Questa fu fatta cristallizzare più volte dall'alcool diluito da cui infine riuscimmo ad ottenere una sostanza pura cristallizzata in aghetti leggermente giallognoli fusibili a 108-110°.

Questa sostanza è facilmente solubile nell'alcool, solubilissima in benzolo, in cloroformio e in acetone, poco solubile nell'acqua anche bollente. Con acido solforico conc. dà colorazione gialla aranciata. Non si scioglie nella soluzione di idrato sodico a freddo, però riscaldando si discioglie con colorazione gialla ed aggiungendo acido cloridrico alla soluzione, si deposita l'etere dimetilico del triossi-benzofenone in aghetti appiattati gialli verdastri caratteristici.

Questo acetilderivato puro fu seccato a 100° fino a peso costante e analizzato.

Sostanza gr. 0,2382	: CO_2 gr. 0,5935	: H_2O gr. 0,1153
Donde per cento Trovato	: C 67,96	: H 5,32
Per $C_{17}H_{16}O_5$ Calcolato	: C 68,00	: H 5,33

Riscaldando anche per 43 ore l'etere dimetilico del triossi-benzofenone con acetato sodico e anidride acetica ottenemmo sempre *soltanto* questo acetilderivato, senza mai poter osservare la formazione di un prodotto di condensazione cumarinico.

Anche riscaldando l'acetilderivato con anidride acetica e poco cloruro di zinco fuso riottenemmo l'acetilderivato inalterato.

2-4-diossi-5-metossi-benzofenone. — Gr. 5 di trimetossi-benzofenone furono disciolti in cc. 25 di acido acetico glaciale e alla soluzione furono aggiunti cc. 40 di HBr (d = 1,47). Il liquido fu riscaldato con una piccola fiamma in un palloncino con refrigerante a ricadere. Dopo tre ore di riscaldamento il liquido, che era diventato rosso bruno, restando sempre limpido, fu gettato in 150 cc. di acqua: si depositò subito una sostanza giallastra di aspetto cristallino.

Questa sostanza è pochissimo solubile nell'acqua anche bollente, si scioglie facilmente nell'alcool e nell'acido acetico, discretamente nell'acetone e nel benzolo, poco nel cloroformio. Fu purificata facendola cristallizzare dall'acido acetico per aggiunta di acqua e infine sciogliendola nell'alcool caldo: per raffreddamento si deposita in aghetti gialli fusibili a 183°-185°.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla aranciata. La sua soluzione alcoolica si colora in verde giallastro col cloruro ferrico.

La sostanza, seccata a 100°, dette all'analisi i seguenti risultati.

Sostanza gr. 0,2411	: CO_2 gr.	0,6063 :	H_2O gr.	0,1083
Donde per cento Trovato :	C	68,58 :	H	4,99
Per $C_{14}H_{12}O_4$ Calcolato :	C	68,85 :	H	4,91

Trattando nella stessa maniera con HBr il 2-ossi-4-5-dimetossi-benzofenone in soluzione acetica si ottiene lo stesso 2-4-diossi 5-metossi-benzofenone.

Reazione dell'ossiidrochinon-trimetiletere col cloruro dell'acido anisico. — La reazione fu eseguita in soluzione nel solfuro di carbonio nelle condizioni precedentemente descritte per la condensazione col cloruro di benzoile, usando invece gr. 10 di ossiidrochinon-trimetiletere, gr. 11 di cloruro dell'ac. anisico e gr. 10 di cloruro di alluminio sublimato. La massa pastosa di color rosso aranciato, che è il prodotto della reazione, fu decomposta con acqua fredda e poco ac. cloridrico: rimase insolubile una sostanza oleosa rossastra, che dopo breve tempo solidificò, la quale è una mescolanza di etere tetrametilico e di un etere trimetilico del 2-4-5-4'-tetraossi-benzofenone. Dopo aver separato per filtrazion

questo prodotto greggio della reazione, i suoi componenti furono separati riscaldandolo per breve tempo a b. m. con una soluzione diluita di idrato sodico. Così rimase indisciolto l'etere tetrametilico, mentre l'etere trimetilico passò in soluzione, dalla quale lo facemmo precipitare con una corrente di CO_2.

2-4-5-4'-tetrametossi-benzofenone — Il prodotto greggio che rimase indisciolto nel trattamento con idrato sodico fu purificato facendolo cristallizzare più volte nell'alcool bollente da cui si deposita in polvere cristallina, bianca leggermente giallognola, fusibile a 122°-124°. Dette all'analisi i seguenti resultati:

Sostanza gr. 0,2299	: CO_2 gr. 0.5702 :	H_2O gr.	0,1224
Donde per cento Trovato :	C 67.61 :	H	5,91
Per $C_{17}H_{18}O_5$ Calcolato	: C 67.54 :	H	5.99

La sostanza si scioglie facilmente nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. Con ac. solforico conc. dà colorazione gialla aranciata.

Fenilidrazone del 2-4-5-4'-tetrametossi-benzofenone. — Fu preparato in maniera identica a quella precedentemente descritta per il fenilidrazone del trimetossi-benzofenone.

Il prodotto greggio della reazione fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool bollente, nel quale anch'esso è poco solubile. Fonde a 173°-174°. Dette all'analisi i seguenti resultati:

Gr. 0.2105 di sostanza dettero cc. 14.2 di N misurati a 757 mm. e 25°. Donde per cento:

Calcolato per $C_{23}H_{24}O_4N_2$: N 7,14 : Trovato : N 7,45.

Questo fenilidrazone è una polvere cristallina insolubile nell'acqua, facilmente solubile nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio, nell'acetone e nell'ac. acetico, poco o niente solubile nell'etere di petrolio.

Nell'ac. solforico conc. si scioglie con colorazione verde.

4-5-4'-trimetossi-2-ossi-benzofenone — La porzione che l'anidride carbonica aveva fatto precipitare dalla soluzione alcalina del prodotto greggio della reazione, fu purificata facendola cristallizzare dall'acqua bollente contenente un poco di alcool. Aghetti gialli fusibili a 127°-128°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata.

Sostanza gr 0,2433	: CO_2 gr. 0.5937 :	H_2O gr.	0.1245
Donde per cento Trovato :	C 66,55 :	H	5,68
Per $C_{16}H_{16}O_5$ Calcolato	: C 66,66 :	H	5,55

La sostanza si scioglie facilmènte nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. La sua soluzione alcoolica si colora in verde giallastro col cloruro ferrico. Con ac. solforico conc. dà colorazione aranciata.

Reazione dell'ossiidrochinon-trimetiletere col cloruro dell'acido fenilacetico. — Auche questa condensazione fu eseguita in soluzione nel solfuro di carbonio nelle condizioni precedentemente descritte per la condensazione col cloruro di benzoile, usando gr. 6 di ossiidrochinon-trimetilere, gr. 6 di cloruro dell'acido fenilacetico e gr. 8 di cloruro di alluminio sublimato. La massa pastosa di colore verde che è il prodotto della reazione fu decomposta con acqua fredda e poco HCl: rimase insolubile un olio pesante giallastro che fu estratto con etere. Il residuo della distillazione dell'etere fu fatto digerire per un'ora circa con una soluzione diluita di idrato sodico e questa soluzione fu poi estratta con etere. L'etere, fatto distillare, lasciò un residuo di etere trimetilico della 2-4-5-triossi-desossibenzoina mentre nella soluzione alcalina restò disciolto l'etere dimetilico corrispondente, che fu separato per azione dell'anidride carbonica ed estratto con etere.

2-4-5 trimetossi-desossibenzoina — Il prodotto greggio ottenuto nella maniera sopra indicata fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'alcool diluito. Giungemmo così ad ottenerlo in foglie bianche fusibili a 76°-77°. La sostanza fu seccata nel vuoto su ac. solforico fino a peso costante e analizzata.

Sostanza gr. 0,2352	: CO_2	gr. 0,6161	: H_2O	gr. 0,1289
Donde per cento Trovato	: C	71,44	: H	6,09
Per $C_{17}H_{18}O_4$ Calcolato	: C	71,32	: H	6,29

La sostanza è solubilissima nel cloroformio, nel benzolo e nell'acetone, meno nell'alcool. Si scioglie anche nell'acqua bollente, ma non si può da essa ottenere ben cristallizzata. Con ac. solforico conc. dà colorazione aranciata.

Fenilidrazone della 2-4-5-trimetossi-desossibenzoina. — Fu preparato in condizioni analoghe a quelle descritte per i precedenti fenilidrazoni. Questo fenilidrazone però non si deposita quando si fa svaporare l'eccesso di alcool e conviene farlo precipitare per aggiunta di acqua. Fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool diluito da cui si deposita come polvere cristallina giallognola fusibile a 142°-143°. Dette all'analisi i seguenti resultati:

Gr. 0,2014 di sostanza dettero cc. 13.2 di N misurati a 756.5 mm. e 24°. Donde per cento:

Calcolato per $C_{23}H_{24}O_3N_2$: N 7,44; Trovato: N 7.60.

Questo fenilidrazone è insolubile nell'acqua facilmente solubile in alcool, ac. acetico, benzolo, cloroformio, acetone, difficilmente solubile in etere di petrolio. Con ac. solforico conc. dà colorazione gialla verdastra.

4-5-dimetossi-2-ossi-desossibenzoina. — Il prodotto greggio preparato nella maniera sopra descritta fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool diluito da cui potemmo infine ottenerlo in foglie bianche fusibili a 94°. La sostanza fu seccata nel vuoto su ac. solforico fino a peso costante e analizzata.

Sostanza gr. 0,2020	: CO_2 gr.	0,5210 :	H_2O gr.	0,1077
Donde per cento Trovato	: C	70,34 :	H	5,92
Per $C_{16}H_{16}O_4$ Calcolato	: C	70,58 :	H	5,88

La sostanza è poco solubile nell'acqua anche bollente, molto facilmente solubile nell'etere, nell'etere acetico, nell'acetone, nel cloroformio, nell'alcool e nel benzolo; a caldo si scioglie un poco anche nell'etere di petrolio.

La sua soluzione alcoolica si colora in verde col cloruro ferrico. Nell'ac. solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

Roma, Istituto Chimico dellla R. Università.

Sopra alcuni derivati deil'ossiidrochinone.

Nota VII di G. BARGELLINI e E. MARTEGIANI.

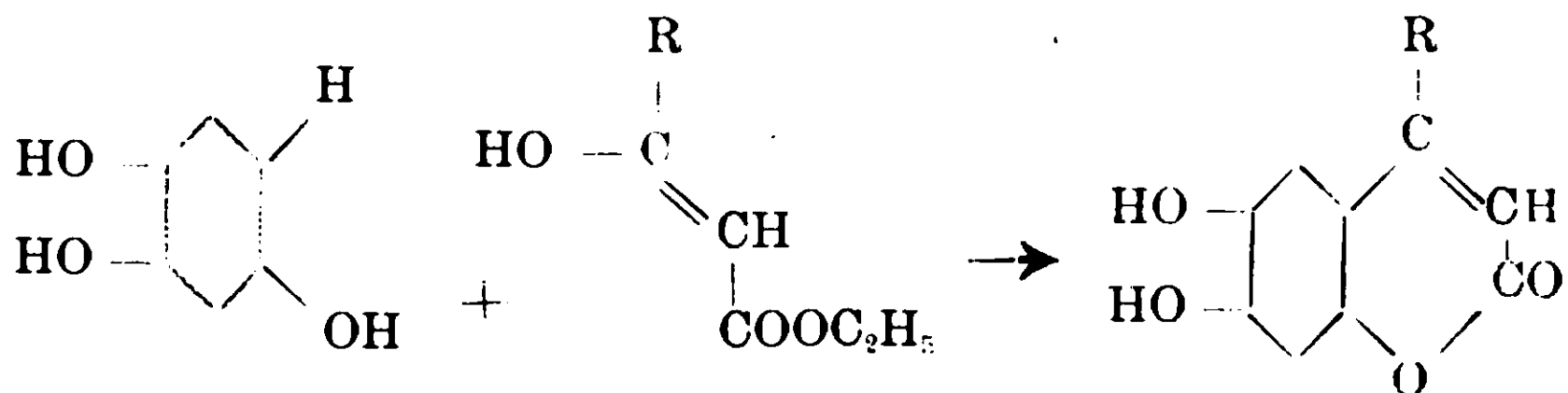
(Giunta il 6 luglio 1911).

Facendo seguito alle nostre ricerche sui derivati deil'ossiidrochinone e in connessione con un'altra serie di sintesi di composti a struttura cumarinica che uno di noi ha incominciato in collaborazione coi dott. Leonardi e Forlì-Forti [1] descriveremo in questa Nota la preparazione e le proprietà di due cumarine, che abbiamo ottenute per condensazione dell'ossiidrochinone coll'etere acetacetico e coll'etere benzoilacetico in presenza di acido solforico al 73 %

[1] Bargellini e Leonardi, Gazz. chim. ital., 41 (I)737(1911).
Bargellini e Forlì-Forti, Gazz. chim. ital., 41 I (747) (1911).

cioè corrispondente alla formula $H_2SO_4 + 2H_2O$ ($S(OH)_6$) il quale in simili condensazioni (¹) ha dato sempre ottimi risultati.

La reazione dell'ossiidrochinone con questi eteri di acidi β-chetonici avviene secondo lo schema seguente:

$$(HO)_2C_6H_2(H)(OH) + HO-C(R)=CH-COOC_2H_5 \rightarrow (HO)_2C_6H_2 \left< \begin{matrix} C(R)=CH \\ O-CO \end{matrix} \right.$$

e si formano derivati della esculetina.

Siccome però l'ossiidrochinone è tanto facilmente alterabile, adoperammo invece nelle condensazioni il suo triacetilderivato, che si può facilmente ottenere col metodo di Thiele (²) trattando il chinone con anidride acetica contenente poco ac. solforico conc.

Condensazione con etere acetacetico. — β-metil-esculetina — Gr. 5 di ossiidrochinon-triacetato furono mescolati con gr. 2,6 di etere acetacetico e poi con 20 cc. di acido solforico al 73 %.

Appena posto il recipiente sul b. m. l'ossidrochinon-triacetato si sciolse e il liquido si colorò intensamente in rosso. Dopo mezz'ora di riscaldamento a b. m. si aggiunse acqua la quale provocò la formazione di un precipitato giallastro.

Provammo a fare la condensazione con acido solforico conc. e mantenendo la mescolanza a freddo per 24 ore, ma si ebbe in tal modo un prodotto meno puro e in minore quantità.

Anche adoprando come agente condensante una soluzione acetica di cloruro di zinco fuso e riscaldando per circa un'ora, si ha una piccolissima rendita.

Il prodotto greggio della reazione fu purificato facendolo cristallizzare prima dall'acqua bollente con carbone animale e poi dall'alcool diluito. Anche dopo molte cristallizzazioni. la sostanza rimase di leggero colorito giallastro. È ben cristallizzata in aghetti che, riscaldati, si imbruniscono sempre più. specialmente sopra 220°,

(¹) Bistrzycki e Oehlert. B., 27, 2632 (1891).
Liebermann, B., 29, 184 (1896).
Bistrzycki e Flatau, B., 30, 124 (1897).
(²) Thiele, B.. 31, 1247 (1898).

senza però mostrare un netto punto di fusione o di decomposizione.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata

Sostanza gr. 0,2285	: CO_2 gr. 0,5229 :	H_2O gr. 0.0869	
Donde per cento Trovato :	C 62,40 :	H	4,22
Per $C_{10}H_8O_4$ Calcolato	: C 62,50 :	H	4,16

La sostanza è solubile nell'acqua bollente, si scioglie a caldo nell'alcool, nell'acetone e nell'acido acetico; non è solubile nel benzolo e nel cloroformio.

La soluziene acquosa si colora in verde col cloruro ferrico.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verpastra.

Anche negli idrati alcalini si scioglie con intensa colorazione gialla.

Le soluzioni alcaline, come anche le soluzioni alcooliche e le soluzioni nell'acido solforico conc. presentano fluorescenza azzurra simile a quella dell'esculetina.

Nell'insieme dei suoi caratteri, questa sostanza da noi ottenuta è identica alla *β-metil-esculetina* che v. Pechmann e v. Krafft [1] avevano preparata prima di noi.

Acetilderivato — Gr. 2 di β-metil-esculetina furono riscaldati con una piccola fiamma insieme con gr. 4 di acetato sodico fuso e 20 cc. di anidride acetica. Dopo due ore di riscaldamento si gettò nell'acqua il liquido bruno: si depositò subito una sostanza solida giallastra che fu raccolta e purificata facendola cristallizzare più volte dall'alcool diluito. Fonde a 149-151°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0,2470	: CO_2 gr. 0.5492 :	H_2O gr. 0.0977	
Donde per cento Trovato :	C 60.64 :	H	4,39
Per $C_{14}H_{12}O_6$ Calcolato	: C 60,87 :	H	4,38

Questo acetilderivato si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra: aggiungendo acqua a questa soluzione solforica si deposita la β-metil-esculetina, prodotto della saponificazione dell'acetilderivato.

(1) v. Pechmann e v. Krafft, B., 34, 423 (1901).

Benzoilderivato — Fu preparato sciogliendo 2 gr. di β-metil-esculetina in una soluzione di idrato sodico e aggiungendo poi poco a poco un eccesso di cloruro di benzoile. Dopo aver agitato per circa mezz'ora, si depositò dal liquido alcalino una sostanza solida bianca giallastra che fu separata e lavata bene prima con una soluzione di idrato sodico e poi con acqua. Fu purificata facendola cristallizzare dall'alcool bollente da cui si ha in aghetti bianchi fusibili a 152°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0.2601	: CO_2 gr.	0.6828 :	H_2O gr.	0,0973
Donde per cento Trovato	: C	71.89 :	H	4,15
Per $C_{24}H_{16}O_6$ Calcolato	: C	72.00 :	H	4,00

Si scioglie facilmente nell'alcool nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con leggera colorazione gialla.

Eteri metilici della β-metil-esculetina — Gr. 6,6 di β-metil-esculetina furono disciolti in 70 cc. di alcool metilico in cui erano stati prima disciolti gr. 4,5 di idrato potassico. A questa soluzione si aggiunsero poi 10 gr. di ioduro di metile e si riscaldò a b. m. per 2-3 ore cioè finchè il liquido ebbe preso reazione neutra. Fu distillato poi l'alcool metilico e l'eccesso di ioduro di metile, il residuo fu ripreso con acqua contenente poco idrato potassico e fu estratto con etere. L'etere, distillato, lasciò come residuo una piccola quantità di una sostanza cristallina che fu purificata facendola cristallizzare dall'acqua bollente con carbone animale.

Per raffreddamento si depositò in aghetti bianchi fusibili fra 130 e 134°. Ottenemmo questa sostanza (che certamente è l'*etere dimetilico della β-metil-esculetina*) in tanto piccola quantità che non la potemmo analizzare.

Alla soluzione alcalina, dalla quale con etere era stato portato via l'etere dimetilico della β-metil-esculetina, fu aggiunta una soluzione di SO_2 ed acido solforico. Dopo estrazione con etere e poi (avendo osservato che in questo solvente è pochissimo solubile) con etere acetico, fu fatto distillare il solvente. Rimase come

residuo una sostanza solida leggermente giallastra che fu purificata facendola cristallizzare dall'acqua bollente. È in aghetti di leggero colorito giallognolo fusibili a 173 175°.

Questo *etere monometilico della β-metil-esculetina* fu seccato a 100° fino a peso costante e analizzato:

Sostanza gr. 0,2160	: CO_2 gr. 0,5065	: H_2O gr. 0,0906
Donde per cento Trovato	: C 63.95	: H 4.66
Per $C_{11}H_{10}O_4$ Calcolato	: C 64.07	: H 4.85

La sostanza si scioglie nell'alcool e nell'acetone: è poco solubile nel benzolo e nel cloroformio.

Nell'acido solforico conc. si scioglie una colorazione gialla verdastra.

Condensazione con etere benzoilacetico. — β-fenil-esculetina — La condensazione dell'ossiidrochinon-triacetato con l'etere benzoilacetico fu eseguita usando come agente condensante l'acido solforico al 73 % il quale nella reazione prima descritta con l'etere acetacetico ci aveva dato i migliori risultati.

Gr. 5 di ossiidrochinon-triacetato e gr. 4 di etere benzoilacetico furono mescolati con 20 cc. di acido solforico al 73 %. La mescolanza, che dapprima aveva colorazione giallognola, appena scaldata sul b. m. si colorò in rosso sempre più intenso. Dopo circa 15 minuti di riscaldamento a b. m il prodotto della reazione fu gettato nell'acqua: si depositò subito il prodotto di condensazione in fiocchi verdi (gr. 2.5).

Questo fu purificato sciogliendolo prima nell'alcool e facendo bollire la soluzione con carbone animale: per raffreddamento si depositó dalla soluzione filtrata in cristallini gialli. i quali furono poi fatti cristallizzare più volte dall'alcool bollente.

Giungemmo infine ad ottenere la β-fenil-esculetina in polvere cristallina giallastra che verso 200° comincia a imbrunirsi e si decompone senza però mostrare un netto punto di fusione.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0.2351 : CO_2 gr. 0.6087 : H_2O gr. 0,0855

Donde per cento Trovato: C	70,61 : H	4.04
Per $C_{15}H_{10}O_4$ Calcolato : C	70.86 : H	3,93

La sostanza si scioglie nell'alcool bollente ma è poco solubile nei benzolo. nell'acetone e nel cloroformio. È insolubile nell'acqua: nelle soluzioni degli idrati alcalini si scioglie a freddo con colorazione gialla aranciata. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla.

In soluzione alcoolica, dà colorazione verde con cloruro ferrico.

Acetilderivato — Fu preparato nel modo solito riscaldando a ricadere per due ore 1 p di β-fenil-esculetina, 2 p. di acetato sodico fuso e 10 p. di anidride acetica. Il prodotto greggio della reazione fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'alcool diluito da cui l'ottenemmo infine in aghetti bianchi fusibili a 156°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2339	: CO_2 gr. 0,5790 :	H_2O gr.	0,0894
Donde per cento Trovato: C	67.51 : H		4.24
Per $C_{19}H_{14}O_6$ Calcolato : C	67,45 : H		4,14

Questo acetilderivato è insolubile anche a caldo nell'etere di petrolio, ma si scioglie facilmente nel benzolo, nel cloroformio, nell'alcool e nell'acetone: dalle soluzioni alcooliche e acetoniche cristallizza per aggiunta di acqua fino a intorbidamento. Nell'acqua è quasi insolubile anche a caldo.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla.

Benzoilderivato — Fu preparato aggiungendo poco a poco cloruro di benzoile ad una soluzione di β-fenil-esculetina nell'idrato sodico. Dopo qualche tempo si depositò una sostanza solida bianca giallastra che fu purificata facendola cristallizzare più volte dall'alcool bollente. Aghetti bianchi, fusibili a 162°-164°. Si scioglie facilmente nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

Eteri metilici della β-fenil-esculetina — Furono ottenuti riscaldando gr. 3,8 di β-fenil-esculetina, sciolta in una soluzione di idrato potassico (gr. 1,7) nell'alcool metilico (cc. 35) con un eccesso

di ioduro di metile (5-6 gr.). Dopo 4 ore di riscaldamento il liquido aveva reazione neutra. Fu fatto distillare l'alcool metilico e e il residuo fu ripreso con acqua contenente poco idrato potassico. Il liquido alcalino fu estratto con etere che, svaporato, lasciò poco residuo resinoso che è probabilmente l'*etere dimetilico della β-fenil-esculetina.*

Dopo aver aggiunto poi alla soluzione alcalina, acido solforico e una soluzione di SO_2, il liquido fu estratto con etere, il quale, distillato, lasciò un residuo resinoso che dopo qualche tempo divenne solido.

Fu purificato (sebbene con grande difficoltà) facendolo cristallizzare dall'alcool per aggiunta di poca acqua. Si ebbe in aghetti scolorati fusibili a 122°-124°, ma, avendone pochissimo a disposizione, non lo potemmo analizzare.

Questa sostanza che è probabilmente un *etere monometilico della β-fenil-esculetina* si scioglie con facilità nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla aranciata.

In soluzione alcoolica si colora in verde col cloruro ferrico.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Ricerche sull'ossi-pirone (γ), e sopra alcuni suoi derivati.

Memoria di A. PERATONER.

Sotto questo titolo ho pubblicato, già nel 1906 ([1]). una serie di lavori nel gruppo del γ.pirone, i quali concernono sia la struttura dell'ossipirone, più comunemente noto come acido piromeconico, sia quella di parecchie sostanze, più o meno strettamente analoghe ad esso, gli acidi: comenico, ossi comenico di Reibstein ([2]) e laricico di Stenhouse ([3]), del quale ultimo, insieme con Tamburello ([4]), avevo precedentemente assodato l'identità col maltolo di Brand ([5]) e di Kiliani e Bazlen ([6]). E sin d'allora mi ripromettevo di rendere ben presto nota una seconda serie di lavori, sopra parecchi interessanti derivati, contenenti azoto, dell'acido piromeconico, alcuni dei quali erano stati descritti, fin dal 1879, da H. Ost in una serie di splendide ricerche sperimentali ([7]).

Senonchè, mentre da principio l'unico quesito da risolvere sembrava solo quello relativo alla struttura di tali derivati, e alle loro relazioni genetiche con l'acido piromeconico, nel corso del lavoro, intrapreso a questo fine, sorsero mano mano delle quistioni accessorie, che esigevano anch'esse una soluzione, e così le ricerche sui cennati prodotti presero, insensibilmente, uno sviluppo quasi inatteso. In vista di ciò, credetti conveniente di rimandare la loro pubblicazione, e. benchè il rinvio sia riuscito superiore alle mie previsioni ([8]), esso mi consente oggi di trattare in modo più coscienzioso l'esteso ed intricato argomento, dappoichè, i risultati delle singole ricerche, come è facile intuire, si rischiarano e si completano a vicenda.

([1]) Gazzetta *36*, I, 1 (1906).
([2]) Journ. f. prakt. Ch. *24*, 286 (1881).
([3]) Philosoph. Transact. for. 1861. Annalen *123*, 191.
([4]) Gazzetta *33*, II, 478 (1903); cfr. anche Berichte *36*, 3407 (1906).
([5]) Berichte *27*, 806 (1894).
([6]) Berichte *27*, 3115 (1894).
([7]) Journ. f. prakt. Ch. *19*, 177; *23*, 439; *27*, 257; *29*. 57, 378 (1879-1884).
([8]) A questo contribui anche il mio trasloco di sede, dall'Istituto di Chimica generale di Palermo, ove rimasero alcuni miei collaboratori, all'Istituto di Chimica farmaceutica di Roma, dove, per qualche tempo, fui costretto a interrompere le mie ricerche.

Oggetto di questa Memoria sarà dunque in modo precipuo, lo studio di un prodotto azotato, che già H. Ost ottenne dall'acido piromeconico per azione dell'acido nitroso, ed inoltre di parecchi altri prodotti azotati, i quali si formano dall'acido nitroso-piromeconico per successive trasformazioni. Alla questione sulla struttura di tali derivati, non risolta dai lavori di Ost, si annoda poi, molto strettamente, quella sulla struttura di altri prodotti azotati, da me avuti partendo pure dall'acido piromeconico, e si collegano anche diverse altre quistioni, come ad es., quelle sulla tautomeria dell'acido piromeconico e dell'acido comenico, sul comportamento dei derivati γ-pironici con l'idrossilammina, sul particolare contegno di alcuni ossi-piridoni contenenti un ossidrile all'azoto, etc.; epperò, anche esse saranno trattate nella presente Memoria, in appendice alle ricerche sui detti composti azotati, di Ost e miei.

Ma, prima di passare ad esporre il piano di queste mie ricerche, voglio adempiere ancora una volta il grato dovere di rendere pubbliche grazie ai sigg. Knoll e C., Ludwigshafen, i quali, con liberalità unica più che rara, posero a mia disposizione rilevantissime quantità di acido meconico *purò;* e un ringraziamento cordialissimo desidero anche esprimere al Chimico della Casa Knoll e C., dott. Rodolfo Tambach, il quale, gentilmente, spese tanto tempo per la completa depurazione dell'acido meconico ricavato dall'oppio. Senza gli aiuti concessimi dai detti Signori, non avrei potuto estendere le mie ricerche, così come ho fatto, dato il costo dell'acido meconico, molto alto in relazione al rendimento con cui si ottengono i detti composti azotati.

1. — Come già indicai in una breve nota di carattere preliminare, da me pubblicata alquanti anni fa, « sulla trasformazione di derivati dell'acido meconico in ossipiridine » [1], fino all'epoca dei lavori di Ost, l'unica via per cui si potesse realizzare il passaggio da composti del γ-pirone alla serie della piridina, era quella sperimentata da Lieben e Haitinger [2], consistente nell'azione dell'ammoniaca. In tal caso, l'ossigeno dell'anello pironico viene sostituito, più o meno facilmente, dal gruppo immidico, e la struttura dei prodotti che si ricavano, la struttura cioè di piridoni (ovverosia di ossi-piridine) risulta dal fatto, ulteriormente assodato appunto

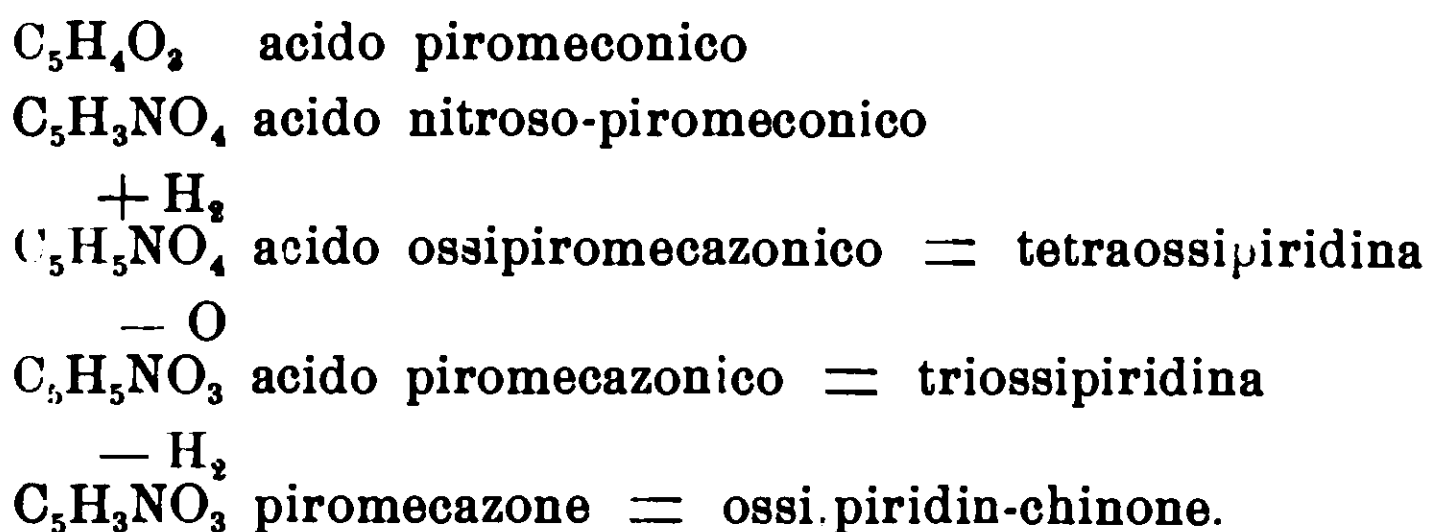
(1) Rendiconti della R. Accademia de' Lincei 11, I, 327 (1902).
(2) Monatshefte *5*, 363; *6*, 307 (1884-85).

da Ost, che, cioè, si perviene agli identici prodotti ossigenati anche partendosi da derivati alogenati della piridina.

Ora, partendo dall'acido piromeconico, Ost potè, indipendentemente dall'azione dell'ammoniaca (la quale, infatti, *non* trasforma l'acido piromeconico in derivato ossipiridico) giungere del pari a derivati ossi-piridici. Facendo agire triossido d'azoto, in soluzione eterea anidra, sull'acido piromeconico solido, introdotto in essa a piccole porzioni per volta, Ost ottenne anzitutto una sostanza gialla della composizione $C_{10}H_7NO_7$ ([1]), un composto di addizione fra acido piromeconico ed acido nitrosopiromeconico:

$$C_5H_3O_2(OH) . C_5H_2O_2(OH)(NO).$$

Ora, tale sostanza è assai instabile; essa viene facilmente decomposta dalla luce dall'acqua, e perfino dai solventi organici. Facendo agire su di essa acido solforoso, Ost ne ebbe un prodotto contenente due atomi di idrogeno in più, e tale composto, dalla formula grezza $C_5H_5NO_4$, di tetra-ossi-piridina, venne da lui chiamato « *acido ossi-piromecazonico* ». Questo, ulteriormente ridotto con acido jodidrico, fornì, per eliminazione di un atomo d'ossigeno la sostanza $C_5H_5NO_3$ l' « *acido piromecazonico* » e, infine, questa ultima, all'ossidazione con acido nitrico fum., perdette due atomi d'idrogeno, fornendo un prodotto rosso, di natura chinonica, il « *piromecazone* » $C_5H_3NO_3$:

$C_5H_4O_3$ acido piromeconico
$C_5H_3NO_4$ acido nitroso-piromeconico
$+ H_2$
$C_5H_5NO_4$ acido ossipiromecazonico = tetraossipiridina
$- O$
$C_5H_5NO_3$ acido piromecazonico = triossipiridina
$- H_2$
$C_5H_3NO_3$ piromecazone = ossi-piridin-chinone.

Fra le nominate sostanze, l'acido piromecazonico, la cui composizione corrisponde alla formula di una triossi-piridina $C_5H_5NO_3$, è indubbiamente un piridone sostituito, dappoichè, come Ost mostrò, esso può anche prepararsi dall'acido comenico, introducendo l'azoto soltanto per mezzo dell'ammoniaca. Trasformando l'acido comenico in acido ossi-comenico, e facendo reagire su questo

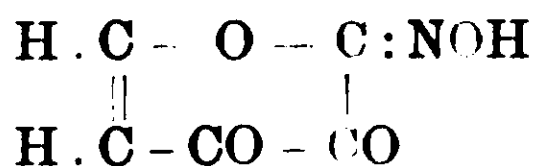
([1]) L. c. *19*, p. 195

l'ammoniaca, Ost ottenne un acido diossi-piridon-carbonico, il quale, per eliminazione del carbossile, forniva l'acido piromecazonico.

In tal modo veniva dunque scoperto da Ost un nuovo modo di passare da un composto del γ pirone, l'acido piromeconico, a derivati piridici; ma questa nuova transizione era destinata a rimanere oscura, fintantochè non fosse chiarita la struttura dell'acido « nitroso-dipiromeconico », il punto di partenza nella serie delle trasformazioni testè indicate.

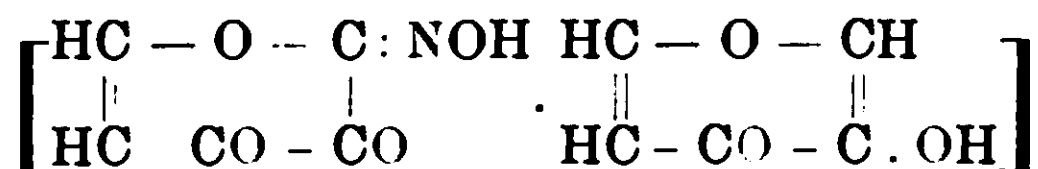
A questo nitrosoderivato si annoda, dunque, un particolare interesse, non soltanto per la struttura in sè stessa dei vari prodotti di trasformazione sopra cennati, bensì ancora, dal punto di vista più generale della sua trasformazione in derivati, i quali non contengono più il residuo azotato come catena laterale, ma solo nel nucleo, sostituito cioè all'ossigeno dell'anello pironico. Volendosi perciò prendere in esame i diversi prodotti piridonici ricavati dall'acido nitroso-dipiromeconico di Ost, la cui costituzione, ad onta delle belle ed estese ricerche di questo Autore, rimaneva finoggi indeterminata, era anzitutto da chiarirsi la struttura dell'acido nitroso-dipiromeconico stesso. Ora, per ciò che riguarda il composto azotato $C_5H_3NO_4$ che, in quella sostanza, è unito con una molecola di acido piromeconico, già parecchi anni addietro fu da me riconosciuto, che si trattava di un isonitroso-derivato (¹); ma, da questo solo risultato non seguì senz'altro la struttura dei diversi composti azotati tratti da esso: furono necessarie delle ricerche speciali, e, in una prima parte di questa Memoria, io riassumerò appunto i risultati di simili ricerche, facendo precedere ciò che concerne il

2. *Derivato isonitroso dell'acido piromeconico*. — A questo proposito, e in aggiunta alle notizie da me pubblicate tempo fa, vorrei anzitutto ricordare, che, astrazione fatta da ogni ulteriore indagine su questo prodotto azotato, già un insieme di fatti suggerisce per esso la struttura di isonitroso-derivato:

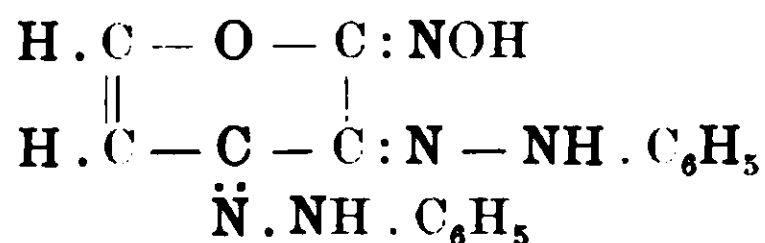
$$\begin{array}{l} H.C - O - C:NOH \\ \;\;\;\| \qquad\qquad | \\ H.C - CO - CO \end{array}$$

La sua formazione tanto facile, e quasi quantitativa, dall'acido piromeconico e nitrito alchilico, da me operata, e il suo colorito

(¹) R. A. L. *11*, I, 246 (1902).

giallc-canario, tosto fanno pensare agli isonitroso-derivati egualmente gialli, del pirrolo e dell'indolo [1] che appunto si ottengono in modo analogo. Il fatto poi, che esso, comunque preparato o mediante nitriti alcoolici, o, secondo Ost, con N_2O_3 in soluzione eterea, si isola sempre come prodotto di addizione con una molecola di acido piromeconico, dovrebbe pure, ove mancasse una dimostrazione diretta della sua struttura, considerarsi già come una buona prova in favore della costituzione sopra cennata. Poichè nelle ulteriori trasformazioni del prodotto azotato l'acido piromeconico di addizione si elimina inalterato, così si potrebbe considerare il prodotto di addizione come costituito sul tipo dei chinidroni: in tal caso, dovrebbe immaginarsi l'addizione fra una molecola di un composto ossidrilico (acido piromeconico) e una molecola di un composto carbonilico:

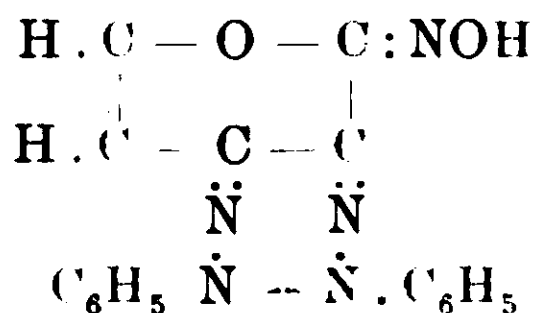
$$\left[\begin{array}{llll} HC - O - C : NOH & & HC - O - CH & \\ \| & \quad | & \| & \quad \| \\ HC \quad CO - CO & & HC - CO - C . OH & \end{array}\right]$$

epperò, come conseguenza immediata, risulterebbe per il composto azotato la struttura di isonitroso-composto derivato da una forma cheto-metilenica.

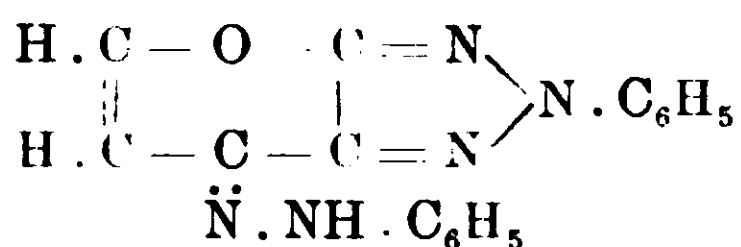
Le prove sperimentali in sostegno di questa struttura furono da me indicate estesamente, tempo fa nella Nota « sulla tautomeria dell'acido piromeconico », epperò io mi limito qui a riassumerle solo brevemente. In sostanza il quesito venne risolto mediante la reazione con la fenilidrazina. Applicando tale reazione al nitrosoderivato in parola, si formano due diidrazoni (a quanto sembra, stereoisomeri) ed il contegno loro coincide esattamente con quello che è da attendersi da una diidrazo-ossima della seguente struttura:

$$\begin{array}{l} H . C - O - C : NOH \\ \quad \| \qquad\quad | \\ H . C - C - C : N - NH . C_6H_5 \\ \qquad\ \ \ddot{N} . NH . C_6H_5 \end{array}$$

Ambidue i diidrazoni del nitroso-derivato contengono, ancora intatto, l'ossigeno del nucleo pironico, venendo trasformati dagli alca-

[1] Angeli ed allievi. Gazzetta, *29*, I, 500; II, 49: *30*, II, 270, 31, II 4-11, ecc.

li concentrati come tutti i composti del pirone, in xantosali. Quanto poi alle posizioni reciproche del gruppo ossimidico e dei residui fenilidrazinici, non può rimanere dubbio che esse siano quelle indicate dalla superiore formula, inquantochè entrambi i diidrazoni da un canto, cautamente ossidati, formano un oso-tetrazone ([1]):

```
H . C — O — C : NOH
    ||       |
H . C  - C — C
         N̈   N̈
C6H5  Ṅ -- Ṅ . C6H5
```

e, dall'altro, per eliminazione di una molecola d'acqua, forniscono un identico stabilissimo prodotto, di natura triazolica:

```
H . C — O   C = N\
    ||       |     >N . C6H5
H . C — C — C = N/
        N̈ . NH . C6H5
```

Anche in quest'ultimo caso si ha dunque un'evidente analogia con le idrazo-ossime preparate da v. Pechmann dagli 1.2-dichetoni ([2]), con la sola lieve differenza, che, nel caso suddetto, la disidratazione che porta al nucleo dell'osotriazolo si avvera anche più facilmente, per il solo riscaldamento, senza il concorso di speciali agenti chimici.

Alla reazione ora riferita con la fenilidrazina, fa poi perfetto riscontro il risultato ottenuto nell'azione dell'o. fenilendiammina. In tal caso, l'isonitroso-derivato facilissimamente si trasforma in un composto dal carattere di chinossalina e questo, come mostra la sua solubilità negli alcali diluiti (donde è riprecipitabile mediante acido carbonico), contiene ancora intatto l'ossidrile del residuo ossimmidico:

```
H . C — O — C : NOH
    ||       |
H . C — C — C
        N̈   N̈
         \ /
         C6H4
```

Il contegno dell'acido nitroso-piromeconico corrisponde dunque esattamente alla struttura sopra indicata, secondo la quale si può

([1]) Ber. *21*, 2752 (1888).
([2]) Annalen, *262*, 269 (1891).

considerare — è ovvio — sia come isonitroso-derivato di una forma chetometilenica dell'ossipirone. sia come monossima di un trichetone coi gruppi carbonilici contigui.

3. *Acido piromecazonico di Ost* — Come è stato già accennato, Ost ottenne questa sostanza della composizione $C_5H_5NO_3$, riducendo con stagno e acido cloridrico. o con solo acido iodidrico, il suo acido ossi-piromecazonico. Essa non costituisce dunque, nella serie sopra riferita, il prodotto di trasformazione immediato dell'acido nitrosopiromeconico; ciononostante. venne da me studiata per la prima. inquantochè già Stokes e v. Pechmann [1], fondandosi solo su fatti di analogia [2], avevano creduto di poterle assegnare la struttura di un ossi-idrochinone della piridina, e precisamente di 1.3.4-triossi-piridina:

$$\begin{array}{l} HO.C \equiv N - - CH \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad \| \\ \;\; H.C = C(OH) - C.OH \end{array}$$

Secondo i risultati delle mie ricerche, l'acido piromecazonico di Ost è da considerarsi, invece, come α-β.diossi-γ-piridone. la cui forma enolica non può. dunque. avere la struttura attribuitale da Stokes e Pechmann. bensì l'altra di 1.2.3. triossi-piridina:

$$\begin{array}{l} H.C - NH - C.OH \\ \quad\;\, \| \qquad\qquad \| \\ H.C - CO - C.OH \end{array} \quad \begin{array}{c} \longrightarrow \\ \longleftarrow \end{array} \quad \begin{array}{l} H.C \equiv N - - C.OH \\ \quad\;\, | \qquad\qquad\quad \| \\ H.C = C(OH) - C.OH \end{array}$$

Difatti, come già ho accennato. l'acido piromecazonico di Ost può anche ricavarsi, come Ost stesso trovò [3], indipendentemente dall'acido nitrosopiromeconico, e cioè partendosi invece dall'acido ossi-comenico di Reibstein. Facendosi agire su di questo l'ammoniaca, si ha il corrispondente composto piridonico. il quale. per eliminazione del carbossile. si trasforma appunto in acido piromecazonico:

$$C_5HO\left\{\begin{array}{l} O \\ OH \\ OH \\ COOH \end{array}\right. \xrightarrow{NH_3} C_5HO\left\{\begin{array}{l} NH \\ OH \\ OH \\ COOH \end{array}\right. \xrightarrow{-CO_2} C_5H_2O\left\{\begin{array}{l} NH \\ OH \\ OH \end{array}\right.$$

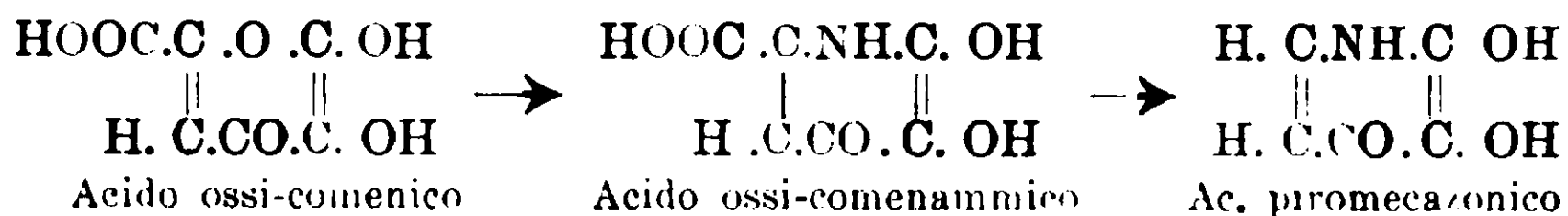
(1) Berichte, *19*, 2710 (1886).

(2) L'analogia cioè con l'idrochinone, già segnalata da Ost, e specialmente l'attitudine a fornire un chinone (il « piromecazone » di Ost).

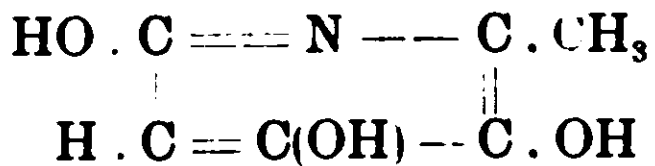
(3) Journ. f. prakt. Ch. *27*, 265 (1883).

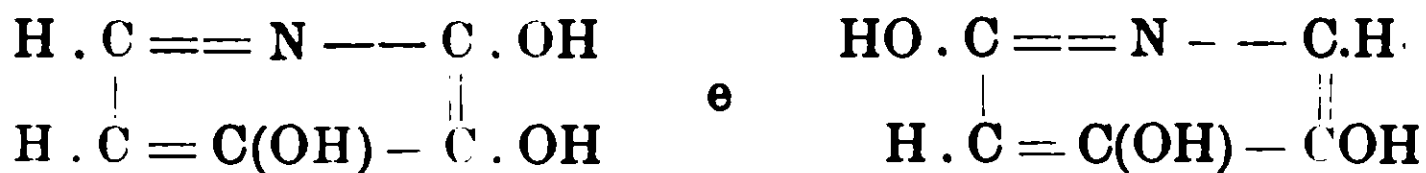
Ora, la posizione degli ossidrili nell'acido ossi-comenico. la quale rimaneva del tutto indeterminata, anche dopo i lavori di Reibstein, e di Tickle e Collie ([1]), fu da me e Castellana ([2]) dimostrata esser quella *orto* 2.3 (notazione del pirone), e da ciò segue dunque per l'acido piromecazonico di Ost, senz'altro, la struttura sopra indicata di $\alpha.\beta$-diossi-γ-piridone e, risp., di $\alpha.\beta.\gamma$.triossi-piridina.

```
HOOC.C .O .C. OH        HOOC .C.NH.C. OH        H. C.NH.C OH
    ||     ||      -->         |     ||     -->    ||     ||
 H. C.CO.C. OH           H .C.CO. C. OH         H. C.CO.C. OH
Acido ossi-comenico   Acido ossi-comenammico   Ac. piromecazonico
```

* * *

Premessa questa considerazione, la quale era stata da me svolta già nel 1902, non può non recare sorpresa come il Prof. H. Meyer, discutendo incidentalmente in un suo lavoro ([3]) la struttura dell'acido piromecazonico di Ost, abbia veduto in quella mia considerazione soltanto delle ragioni fondate (« gewichtige Gründe ») in favore della formula suddetta, ed abbia invece creduto che la *dimostrazione* di essa sia contenuta in un lavoro di Lapworth e Collie ([4]) sopra una triossi-picolina. E' bene difatti notare che il rapporto dell'acido piromecazonico con la detta triossipicolina, a differenza di quello sopra indicato con l'acido ossi-comenico, non è un rapporto genetico, di passaggio dall'una sostanza all'altra, bensì una semplice relazione di analogia, che riguarda solo la facile ossidabilità, comune ai due prodotti. Ma se anche simile analogia si volesse ritenere, da sola, come prova sufficiente per l'analogia di costituzione, la struttura dell'acido piromecazonico non sarebbe nemmeno decisa in modo definitivo, dappoichè, la struttura della triossipicolina suddetta, non si può ritenere completamente dimostrata. Avuto riguarda alla sintesi di essa dal nitroderivato di una diidrossi-picolina, nel quale la posizione del nitrogruppo non è punto stabilita, non si potrebbe ancora escludere per la triossipicolina di L. e C. la struttura:

([1]) Journ. Chem. Soc. *81*, 1004 (1902).
([2]) Gazzetta, *36*, I, 21 (1906).
([3]) Monatshefte *26*, 1324, (1905).
([4]) Journ. Chem. Soc. 71, 838 (1897).

$$\begin{array}{l} HO.C == N -- C.CH_3 \\ \quad | \qquad\qquad\quad || \\ H.C = C(OH) -- C.OH \end{array}$$

ed allora, anche l'analogia di contegno invocata da H. Meyer, per concludere della struttura dell'acido piromecazonico. dovrebbe lasciare la questione indecisa fra le due formule:

$$\begin{array}{l} H.C == N -- C.OH \\ \; | \qquad\qquad\quad || \\ H.C = C(OH) - C.OH \end{array} \quad e \quad \begin{array}{l} HO.C == N -- C.H \\ \quad | \qquad\qquad\quad || \\ H.C = C(OH) - COH \end{array}$$

Se dunque, l'analogia di contegno fra i due composti permette di concludere per la loro analogia di struttura, in tal caso, non è la struttura dell'acido piromeoazonico, come pensa Meyer, quella che viene chiarita, bensì la costituzione della triossipicolina; giacchè questa struttura, come è stato discusso, sarebbe ancora da determinarsi, mentre l'altra, dell'acido piromecazonico risulta in modo indiscutile dai rapporti di questa sostanza con l'acido ossi-comenico, da me e Castellana chiarito come acido 2.3-diossi-γ-piron-6-carbonico. Ho voluto ciò rilevare, anche perchè, secondo H. Meyer, la struttura dell'acido comenico e dell'acido comenammico (il piridone corrispondente) dovrebbe, a quanto pare, ricavarsi solo da quella dell'acido piromecazoni o. Ma, evidentemente, il sig. Meyer inverte qui la questione. In realtà, le cose non stanno punto in questi termini: dappoichè, anche a tacere di una mia ricerca con Palazzo [1], pure anteriore al citato lavoro del Meyer, la costituzione dell'acido comenico quale acido 3.ossi-γ-piron-6 carbonico, era stata da me assodata molto tempo prima, con ricerche dirette, e da essa seguiva senz'altro per l'acido comenammico la struttura di acido 3-ossi-γ-piridon-6 carbonico.

***

Per ciò che riguarda il contegno dell'acido piromecazonico di Ost, occorre appena notare che esso è in perfetto accordo con la struttura, da me assegnatagli, l' α.β-diossi-γ-piridone. Poichè questa risultava, come già dissi, dalle mie precedenti conclusioni sulla struttura dell'acido ossicomenico, così bastava solo apportarvi una qualche conferma sperimentale. Intanto, la presenza di due ossi-

[1] Rendiconti della Società Chimica di Roma, 1903, pag. 40.

drili era stata già dimostrata da Ost, il quale ne aveva ottenuto un diacetil-derivato [1]; bisognava dunque, innanzi tutto, mettere in evidenza il terzo atomo d'idrogeno acido, ed a ciò sono riuscito facendo reagire il diazometano sul derivato biacetilico. Una ricerca parallela, eseguita sul γ-piridone con diazometano [2], mi mostrava in pari tempo, che il contegno del derivato biacetilico in parola, rispetto al diazometano, è del tutto analogo a quello del γ-piridone, ottenendosi, nella sua eterificazione, un miscuglio di etere all'ossigeno e di etere all'azoto, precisamente come avviene nell'eterificazione del γ piridone [3]. Da ciò si deve dunque ritenere confermato, che l'acido piromecazonico di Ost è un composto piridonico, e che il suo atomo di idrogeno acido, il quale non si lascia sostituire dall'acetile, è precisamente l'idrogeno del gruppo immidico, la cui oscillazione può occasionare, come è ovvio, anche una forma enolica.

Restava infine da confermare la posizione reciproca dei due ossidrili acetilabili. Ora, poichè il prodotto in parola, per ossidazione (con acido nitrico), perde facilmente 2 atomi d'idrogeno, trasformandosi in un prodotto rosso, di natura chinonica (il « piromecazone » di Ost), bastava, evidentemente, dimostrare che nel *chinone* due carbonili stanno fra loro in posizione *orto*. Ciò ho potuto dimostrare per diverse vie.

4. *Chinone* — Innanzi tutto è da osservare, che il chinone rosso in parola cristallizza dagli alcooli, metilico ed etilico, assumendone rispettivamente, una molecola. In tali composti doppi, del tutto incolori, i quali tuttavia si comportano chimicamente come la sostanza originaria (dappoichè cedono l'alcool molto facilmente, anche per solo soggiorno sopra acido solforico), si può già vedere, a parer mio, qualche cosa di analogo coi prodotti di addizione che parecchi composti chetonici e polichetonici formano con l'acqua. La facilità con cui il suddetto chinone assume gli alcooli e con cui i prodotti di addizione si dissociano, ricorda p. es. l'analogo contegno del difenil-trichetone giallo $C_6H_5 . CO . CO . CO . C_6H_5$ di de Neufville e v. Pechmann [4] rispetto all'acqua. E l'analogia si rende tanto più

[1] l. c. *23*, 442. (1881).
[2] Peratoner e Azzarello, R. A. L. *15*, I. 139 (1906).
[3] Cfr. H. Meyer, l. c. pag. 1314.
[4] Berichte *23*, 3375 (1890).

appariscente, in quanto che il chinone in discorso fornisce un nitroderivato ([1]). il quale cristallizza con una molecola d'*acqua*. ed in tale stato. appunto in analogia al difenil-trichetone suddetto. forma cristalli addirittura incolori.

Quanto alla posizione reciproca dei carbonili. essa risulta poi da altri saggi. che io opportunamente ho istituiti sul composto chinonico rosso.

Così, questo, aggiunto in soluzione alcoolica calda (anche molto diluita). di una goccia di potassa. dà subito la reazione cromatica descritta da Bamberger come caratteristica degli o. dichetoni ([2]); ed oltre a ciò. trattato con o-fenilendiammina, dà, facilissimamente, la reazione che H Hinsberg trovò pure caratteristica per gli o-dichetoni ([3]). e che consiste. com'è noto, nella formazione di chinossaline, subito riconoscibili dal loro colorito giallo, più o meno carico, dalla loro scarsissima solubilità in acqua. e dal fatto che, stabili a temperature relativamente elevate, sublimano magnificamente senza prima fondere. Nella chinossalina da me avuta dal composto chinonico in parola, è poi degna di nota la reazione con anidride acetica. essendo possibile ricavare da essa un etere mono-acetilico. ben cristallizzato, il quale è, tuttavia. assai facilmente saponificabile. Questa estrema saponificabilità è infatti comune a tutti gli acetil derivati di γ-piridoni. Gli α-piridoni. come è noto non forniscono mai derivati acetilici ([4]). La chinossalina ottenuta dal composto chinonico si comporta. dunque. rispetto all'anidride acetica come un γ-piridone, e per tale motivo fra le formole possibili I e II:

```
    H . C — NH — C    N                      H . C — NH — CO
I)      ‖          |      \                 II)  ‖          |
                        > C6H4    e
    H . C — CO — C = N /                     H . C —  C  — C
                                                      ⁝      ⁝
                                                      N      N
                                                       \    /
                                                        C6H4
```

è da prescegliersi evidentemente la I.

Al chinone va quindi attribuita la struttura:

```
H . C — NH — CO             H . C = N —— CO
    ‖         |        o        |          |
H . C — CO — CO             H . C = C(OH) — CO
```

([1]) Ost., l. c. *27*, 262 (1883).
([2]) Berichte *18*, 865, 1932 (1885).
([3]) Berichte, *17*, 319 (1884).
([4]) Cfr. anche H. Meyer, Monatsh *26*, 1308 (1905).

e questa è anche confortata dal contegno che esso mostra rispetto al diazometano, e che è quello di un γ-, non di un α-piridone. Avendo eterificato, infatti, con diazometano il puro chinone (scevro, cioè, di alcool) io ottenni un prodotto contenente solo il 50 % circa di ossimetile, in armonia con quanto fu trovato da Azzarello e Peratoner [1] e poco dopo da H. Meyer [2] per il γ-piridone medesimo, e a differenza dell'α-piridone, il quale come trovò v. Pechmann [3], fornisce esclusivamente α-metossipiridina.

5. *Acido ossi-piromecazonico di Ost.* — Una volta chiarita, nel modo indicato, la struttura dell'acido piromecazonico di Ost, come α,β diossi-γ.piridone, si doveva da essa risalire alla struttura dell'acido ossi-piromecazonico di Ost, l'interessante prodotto di trasformazione (di riduzione) dell'acido nitroso-piromeconico. A questo proposito, è anzitutto da notarsi, che, mentre l'acido piromecazonico $C_5H_5NO_3$ era stato da Ost riconosciuto, infine, nel suo ultimo lavoro sull'argomento, come triossi-piridina, senza che venisse del resto menomamente definita la posizione degli ossidrili, riguardo all'acido ossi-piromecazonico, da cui il prodotto precedente si forma sotto l'azione di vari riducenti, sembrò dubbio ad Ost, se esso fosse da considerarsi come tetra-ossipiridina. Riguardo alla natura di esso, le ricerche di Ost si limitano solo ad assodare questo fatto, che il suo carattere chimico coincide perfettamente con quello dell'acido piromecazonico, tolta, s'intende, la sua facile riducibilità appunto a questa triossipiridina.

E tale corrispondenza si riferisce sopratutto alla comune, facile ossidabilità dei loro sali da parte dell'ossigeno dell'aria. Così, l'acido ossipiromecazonico, sciolto in acqua contenente molta aria, e aggiunto di cloruro di bario e ammoniaca, dà luogo a un magnifico precipitato azzurro fior d'aliso, che, per ulteriore accesso d'aria, viene alterato, reso « missfarbig » (l. c. *19*, p. 201). E, analogamente, i sali dell'acido piromecazonico vengono ossidati dall'ossigeno dell'aria, con facilità anche maggiore, dando luogo però, in ogni modo, alle « stessissime sostanze azzurre e violette » (l. c. *19* p. 204) Difatti, piccolissime quantità di acido piromecazonico possono venire svelate, secondo Ost (l. c. *27*, 259), appunto valendosi

(1) l. c. pag. 140.
(2) l. c. pag. 1314.
(3) Berichte *28*, 1624 (1895) cfr. anche H. Meyer, l. c. pag. 1312.

della reazione testè cennata per l'acido ossi; quella sostanza, aggiunta, di cloruro di bario e alquanta ammoniaca, dà un precipitato, che è dapprima « abbastanza incoloro (ziemlich farblos) » e che, con l'accesso dell'aria, assume rapidamente la colorazione azzurra fior d'aliso.

Similmente, secondo Ost, il cloruro ferrico produce nelle soluzioni di acido piromecazonico un'intensa colorazione azzurro indaco (l. c. *19*, 204) e, nelle soluzioni di acido ossi-piromecazonico, una intensissima colorazione violetto-impuro (l. c. *19*, p. 201).

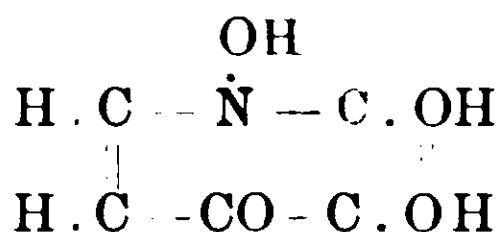
Ma su questo ultimo punto l'osservazione di Ost non è del tutto esatta: difatti, avendo io provato sull'acido ossipiromecazonico, in varie condizioni, la reazione cromatica col cloruro ferrico, ebbi a constatare che la colorazione violetta sporca, indicata da Ost, la si ha semplicemente quando si fa il saggio con piccolissima quantità di sostanza, cosicchè 1-2 goccie di sale ferrico costituiscono un eccesso di reattivo. Ben diverso è invece il risultato che si consegue, allorchè la sostanza è in eccesso, e il reattivo in difetto: adoperando eccesso di soluzione satura di acido ossipiromecazonico, e facendovi cadere, a gocce, cloruro ferrico in soluzione diluita, si ha, invece, dapprima, una colorazione rossa intensa, e, poscia, la precipitazione di un sale parimenti rosso, il quale, se si aggiunge ancora reattivo, fornisce una soluzione del colore violetto sporco osservato da Ost.

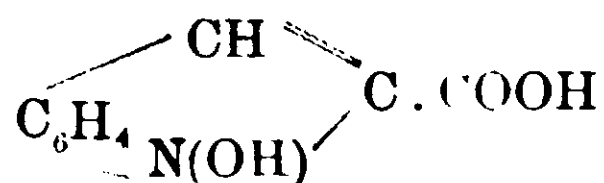
Ora, questo particolare contegno dell'acido ossipiromecazonico mi ha subito posto sulle tracce della sua struttura. Ricordando che l'acido piromecazonico, da me riconosciuto come α-β-diossi-γ-piridone, dà col cloruro ferrico una colorazione azzurro-indaco pura, dovuta evidentemente agli ossidrili in posizione α-β, era infatti ovvio supporre, che, nell'acido ossipiromecazonico, la medesima colorazione fosse mascherata (trasformata in violetto-impuro) dal sovrapporsi di un altra colorazione, quella rossa da me appunto osservata. E questa colorazione rossa sarebbe stata evidentemente da imputarsi a un ossidrile non contenuto nell'acido piromecazonico. Ed infatti, avendo sottoposto ad analisi il sale ferrico rosso, sopra menzionato, potei riscontrare la composizione $Fe[C_5H_4O_4N]_3 + 3H_2O$, dalla quale tosto si deduce che la formazione di questo sale *rosso* dell'acido ossipiromecazonico dipende da uno solo dei suoi ossidrili.

In armonia con ciò, ho potuto ottenere dall'acido ossipirome-

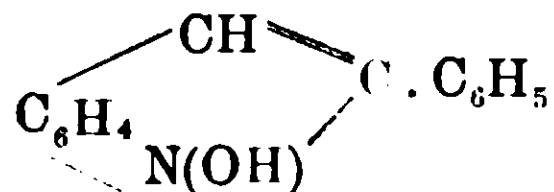
cazonico un etere triacetilico, e un etere tribenzoilico, laddove il suo prodotto di riduzione, l'acido piromecazonico (anche scaldato lungo tempo, a 150-200°, con eccesso di anidride acetica) fornisce, come si disse, un derivato soltanto biacetilico.

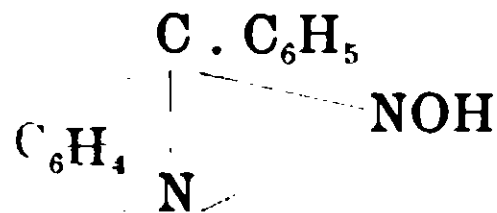
Quanto alla condizione di legame di questo terzo ossidrile, il quale trovasi nell'acido ossi-piromecazonico sostituito a un atomo di idrogeno dell'α-β-diossi-γ-piridone (acido piromecazonico), era poi da supporsi, che essa fosse sostanzialmente diversa da quella degli altri due ossidrili comuni agli acidi ossi piromecazonico e piromecazonico; e ciò per il semplice fatto che è anche diverso il suo contegno rispetto ai riducenti. Infatti, per azione di stagno e acido cloridrico, o anche di solo acido jodidrico, viene sottratto ossigeno unicamente a questo ossidrile, mentre rimangono intatti gli ossidrili in α e in β. E per ciò, ripeto, era da concludersi, che nell'acido ossi-piromecazonico l'ossidrile facilmente riducibile, e caratterizzato altresì da un particolare contegno col cloruro ferrico, non fosse legato al carbonio, ma invece all'azoto, come è espresso dalla formula:

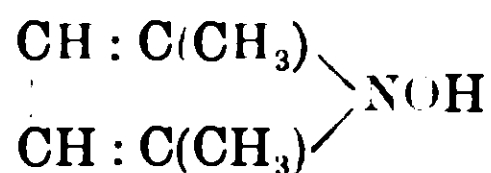
```
          OH
H . C  —  N  — C . OH
    ||
H . C  — CO — C . OH
```

6. *Sintesi di N-ossi-piridoni.* — La struttura così dedotta per l'acido ossi-piromecazonico di Ost quale N-ossi-α-β-diossi-piridone, veniva resa eminentemente probabile da relazioni di analogia. Così, per diversi derivati dell' indolo, del cui anello fa parte un gruppo ossimidico, era un fatto già noto la facile riducibilità nei corrispondenti composti con gruppo immidico; ad es., l'acido N-ossindol-α-carbonico di Reissert (¹)

```
       ,CH ⟍
 C6H4       C . COOH
       N(OH)⟋
```

in soluzione acida (con polvere di zinco e acido acetico), si riduce facilmente, e fornisce il corrispondente acido α-indol-carbonico; analogamente, il fenil-indossile di E. Fischer (²)

(¹) Berichte 29, 646-655 (1896).
(²) Berichte 28, 587 (1895).

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH \diagdown \\ \diagdown N(OH) \diagup \end{matrix} C . C_6H_5$$

trattato in ugual modo (anche con HJ in acido acetico glaciale), dà il fenil-indolo corrispondente; ed il 2-3.ossi-fenil-indazolo di Auwers ([1])

$$C_6H_4 \begin{matrix} C . C_6H_5 \\ | \diagdown \\ N \diagup \end{matrix} NOH$$

trattato con polvere di zinco e acido acetico, o ancora meglio con cloruro stannoso, fornisce esso pure il corrispondente 3.fenil-indazolo. Il citato acido ossindol-carbonico di Reissert dà poi, con cloruro ferrico, un sale intensamente rosso; ed una colorazione rossa, affatto analoga a quella data dall'acido ossipiromecazonico, io potei anche osservarla tanto sul detto fenil-indossile di Fischer, quanto sull'N.ossi-dimetil-pirrolo di Knorr ([2]):

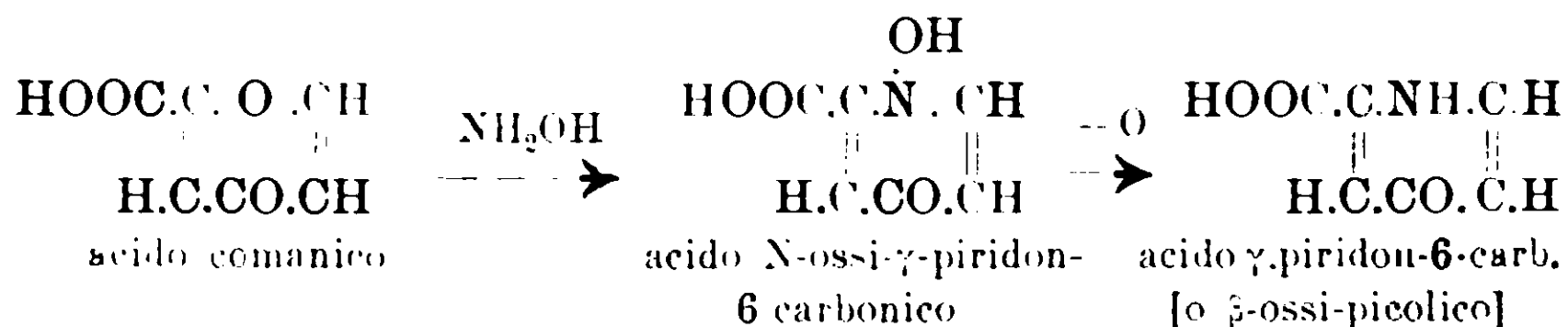
$$\begin{matrix} CH : C(CH_3) \diagdown \\ \qquad\qquad NOH \\ CH : C(CH_3) \diagup \end{matrix}$$

Come si vede, questa reazione cromatica, insieme con la facile riducibilità (in soluzione acida), sembravano essere un carattere generale pei composti eterociclici contenenti nel loro nucleo un residuo ossimidico, e per ciò, dal punto di vista della struttura attribuita all'acido ossipiromecazonico di Ost, era interessante potere ottenere delle sostanze analoghe, contenenti cioè il medesimo nucleo di esso, con qualche sintesi, che (a differenza di quella dell'acido ossi-piromecazonico dall'acido nitroso-piromeconico), non potesse lasciare dubbi sulla loro natura di N-ossi-piridoni. A tali sostanze si poteva giungere, presumibilmente, facendosi reagire l'idrossilammina sopra i diversi composti del γ-pirone, e perciò, prima di intraprendere delle ricerche in questo senso, poteva anzitutto esaminarsi un prodotto già ottenuto da Ost per questa via, per azione, cioè, dell'idrossilammina sull'acido comanico (γ-piron-6 carbonico) ([3]).

([1]) Berichte *29*, 1268 (1896).

([2]) Questi due saggi furono eseguiti nel laboratorio del mio collega professore Angeli, che qui ringrazio per avermi fornito le sostanze.

([3]) Journ. f. prakt. Ch. *29*, 378 (1884).

Già Ost aveva constatato su questo prodotto, che il contegno di esso non era quello di un composto ossimidico, che l'azoto era saldamente legato. e che nemmeno l'acido cloridrico fumante non scindeva da esso idrossilammina. L'Autore avendone anzi ottenuto. per riduzione. lo stesso acido (ossi-picolico) che facilmente si ottiene dall'acido comanico per azione di ammoniaca, manifestò anche il sospetto che l'idrossilammina avesse reagito in senso analogo all'ammoniaca. così da fornire un prodotto dalla struttura di acido « diossi piridin-carbonico »: tuttavia. secondo il parere di Ost. dovrebbe trovarsi « sorprendente ». per un composto di simile struttura. la facile sostituibilità dell'ossidrile con l'idrogeno. Ora, per le analogie sopra accennate, tale facile sostituibilità (riducibilità) non può affatto trovarsi sorprendente; d'altro canto, avendo io preparato appositamente il prodotto in questione, potei constatare che esso. al pari dei composti sopra riferiti. forniva con cloruro ferrico una colorazione rossa. Così fui indotto ad interpretare la detta reazione di Ost nel modo seguente:

		OH		
HOOC.C. O .CH		HOOC.C.N . CH		HOOC.C.NH.C.H
‖ ‖	NH_2OH	‖ ‖	−O	‖ ‖
H.C.CO.CH	⟶	H.C.CO.CH	⟶	H.C.CO.C.H
acido comanico		acido N-ossi-γ-piridon-6 carbonico		acido γ.piridon-6-carb. [o β-ossi-picolico]

e in pari tempo estesi la reazione dell'idrossilammina ancora ad altri composti γ-pironici proponendomi di portare così delle nuove prove per ciò. che i caratteri da me segnalati. colorazione rossa col cloruro ferrico e facile riducibilità, fossero veramente dei caratteri generali per gli N-ossi-piridoni.

Trattavasi però di scegliere opportunamente il materiale di partenza; l'inattività dell'idrossilamina su parecchie sostanze del gruppo del pirone è un fatto notorio, tanto che essa ha indotto finanche qualche Autore a negare nella molecola di tali composti l'esistenza di un gruppo carbonilico. Nel 1884. nello stesso anno cioè, in cui Ost otteneva dall'acido comanico e idrossilammina il composto sopra menzionato, Odernheimer [1]. facendo reagire l'idrossilammina sull'acido meconico. credeva di ottenere un vero prodotto di condensazione. di natura ossimica; ma tale prodotto,

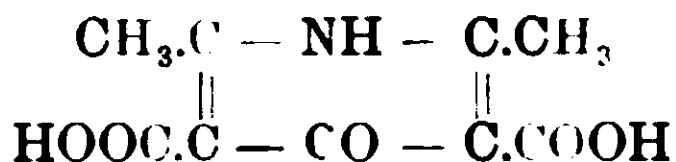
[1] Ber. *17*, 2081 (1884).

esaminato più tardi da Peratoner e Tamburello (1), si dimostrò essere niente altro che il sale di idrossilammina dell'acido meconico. Dalla stessa ricerca di Odernheimer risultava poi, che gli acidi comenico e piromeconico sono indifferenti rispetto all'idrossilammina (cloridrato).

D' altra parte, il risultato di esperienze preliminari, da me affidate tempo fa al dottor Palazzo, già faceva intuire, che il contegno dell'idrossilammina verso i composti del γ-pirone si sarebbe trovato, in molti casi, divergente da quello dell'ammoniaca e di diverse basi amminiche primarie (organiche); così Palazzo trovò, che l'etere dimetil-piron-dicarbonico di Conrad e Guthzeit reagisce facilmente con l'idrossilammina, ma il prodotto che si ricava, in condizioni sperimentali anche diverse, non è un ossimido-derivato dell'etere pironico, bensì un composto del gruppo degli iso-oxazoloni, formatosi per scissione del nucleo pironico (2). A differenza dall'etere di Conrad e Guthzeit, il dimetil-diacetil-γ-pirone (il quale, trattato con ammoniaca, si converte, in modo altrettanto facile che l'etere di Conrad e Guthzeit, nel derivato piridonico corrispondente), nella reazione con l'idrossilammina rimane invece intatto, per ciò che riguarda il nucleo, fornendo, come appunto trovarono Palazzo e Onorato (3), soltanto una diossima, in corrispondenza ai carbonili dei due gruppi acetilici.

Ad onta di ciò, in parecchi casi fu possibile ottenere dalla reazione in parola i risultati desiderati. Così Palazzo (4) trovò, che l'α-benzil-idrossilammina reagisce sull'etere di Conrad e Guthzeit in modo fondamentalmente diverso dall'idrossilammina, e che fa, d'altronde, perfetto riscontro all'azione dell'ammoniaca e delle ammine primarie; un atomo di ossigeno viene sostituito allora, e con grande facilità, dal gruppo $-NO-CH^2-C^6H^5$, e l'ossigeno sostituito è indubbiamente quello del ponte, giacchè, eliminando il gruppo benzilico e i due gruppi etilici (con acido cloridrico), e riducendo il prodotto di saponificazione (con stagno e HCl), si perviene all'acido lutidon-dicarbonico:

(1) Gazzetta, *33*, 233 (1903).
(2) Gazzetta, *36*, 596 (1906).
(3) Gazzetta, *35*, 485 (1905).
(4) Gazzetta, *36*, 599 (1906).

$$
\begin{array}{ccccc}
CH_3.C & - & NH & - & C.CH_3 \\
\| & & & & \| \\
HOOC.C & - & CO & - & C.COOH
\end{array}
$$

Ora, è interessante notare, che il composto, da cui per trattamento con stagno e HCl, si ottiene l'acido lutidon-dicarbonico. contiene, come si rileva dalla titolazione con gli alcali, oltre ai due ossidrili dei carbossili, ancora un ossidrile, il quale possiede proprietà acide soltanto deboli, e questo ossidrile, sul cui legame all'azoto non può cadere dubbio, dà con cloruro ferrico una intensa colorazione rosso-sangue. Con ciò si aveva già una conferma della supposizione da me precedentemente espressa, e tale conferma non è rimasta isolata.

Come ho fatto rilevare alcuni anni or sono (1), l'ammoniaca non reagisce, nemmeno essa, su tutti i composti pironici senza eccezione; così, non fu possibile ad Ost (2) ottenere il piridone corrispondente all'acido piromeconico (acido pirocomenammico di Ost) dalla reazione fra ammoniaca ed acido piromeconico, ed una indifferenza analoga rispetto all'ammoniaca io trovai con Tamburello anche pel maltolo, che era stato da noi già caratterizzato come acido metil-piromeconico (2. metil-3-ossipirone). Tuttavia, non ci fu difficile mettere questo contegno, che potrebbe piuttosto indicarsi come una eccezione fra i composti pironici, in qualche rapporto con la presenza di un ossidrile libero: vero è, che gli acidi comenico ed ossi-comenico, i quali hanno, anche loro, un ossidrile in 3, reagiscono con ammoniaca in modo normale, ma d'altra parte, avendo eterificato nel maltolo e nell'acido piromeconico questo ossidrile, noi potemmo osservare, che l'ammoniaca reagiva ora su questi eteri, trasformandoli nei corrispondenti derivati piridonici. Anzi, ricordando quanto facilmente reagisce l'ammoniaca sul γ-pirone, manifestammo allora l'avviso, che, con l'eterificazione dell'ossidrile di natura fenolica, venisse nei cennati composti di nuovo reintegrata la natura del capostipite non ossidrilato, il γ-pirone, almeno nei riguardi della reazione con ammoniaca.

Mettendo allora l'inattività dell'idrossilammina sull'acido comenico in rapporto con una particolare azione inibente spiegata dall'ossidrile in 3, fui indotto, con Tamburello, a studiare il con-

(1) Gazzetta, *36*, I, 50 (1906).
(2) L. c. *19*, 185 (1879).

tegno dell'idrossilammina rispetto all'acido etilcomenico: ed in tal caso riuscimmo infatti a produrre la reazione nel senso voluto, ottenendo cioè un derivato ossimidico, che, indubbiamente, conteneva il gruppo NOH sostituito all'ossigeno del ponte: difatti, per riduzione con stagno e acido cloridrico e successiva saponificazione del gruppo etilico, noi pervenimmo da esso composto al piridone che si ricava direttamente dall'acido comenico per semplice azione di ammoniaca (acido comenammico di Ost).

$$\begin{array}{c} HO_2C.C.O.C.H \\ \Vert \\ H.C.CO.C.OC_2H_5 \\ \text{ac. etilcomenico} \end{array} \xrightarrow{NH_2OH} \begin{array}{c} OH \\ HO_2C.C.N.C.H \\ H.C.CO.C.OC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HO_2C.C.NH.C.H \\ \Vert \\ H.C.CO.C.OH \\ \text{ac. comenammico} \end{array}$$

Su quel derivato, che contiene un ossidrile (dà un acetil-derivato) indubbiamento legato all'azoto del nucleo, noi constatammo poi, oltre alla facile riducibilità in composto piridonico, anche la succennata reazione cromatica rossa coi sali ferrici.

Ritornando dunque dalle due sostanze ora menzionate, (le quali, per la loro sintesi e per il loro contegno, sono indubbiamente da considerarsi come piridoni N-ossidrilati) all'acido ossi-piromecazonico di Ost, la struttura da me attribuita a questa sostanza, di N.ossi-α.β.diossi-γ.piridone, si mostra subito di evidenza palmare: e oltre a ciò, in base a tale struttura, è possibile dare, secondo io penso, una spiegazione attendibile del modo, come l'acido ossi-piromecazonico di Ost si genera dall'acido nitroso-piromeconico.

7. *Ipotesi sulla detta trasformazione.* — Sul meccanismo di questa interessante reazione, la quale costituisce un esempio assai singolare di trasformazione di un composto pironico in un derivato della piridina, non si trova fatto, come già dissi, nelle memorie di Ost, il menomo cenno. La peculiare facilità, con cui l'acido ossi piromecazonico si forma dall'acido nitroso-dipiromeconico, fece solo rimanere incerto Ost sulla struttura di quest'ultima sostanza, giacchè, mentre egli l'aveva da principio considerata come un vero e proprio nitroso-derivato, in seguito egli espresse il parere che « dovesse ancora decidersi la questione se l'acido « nitroso-piromeconico fosse veramente un nitroso composto, non

« potendosi comprendere in qual modo ne risultasse un corpo « con l'azoto così saldamente legato ».

Ora, riconosciuto l'acido nitroso-piromeconico come isonitroso-derivato, è facile vedere, che, nella trasformazione di tale derivato in acido ossi-piromecazonico, da me chiarito come N. ossi-α-β-diossi-γ-piridone:

$$\begin{array}{c} \mathrm{H.C.O.C{:}NOH} \\ \| \quad\quad | \\ \mathrm{H.C.CO.CO} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \mathrm{OH} \\ \mathrm{H.C.\dot{N}.CO} \\ \| \quad\quad | \\ \mathrm{H.C.CO.CO} \end{array} \xrightarrow{+2H} \begin{array}{c} \mathrm{OH} \\ \mathrm{H{\cdot}C.\dot{N}.C.OH} \\ \| \quad\quad \| \\ \mathrm{H.C.CO.C.OH} \end{array}$$

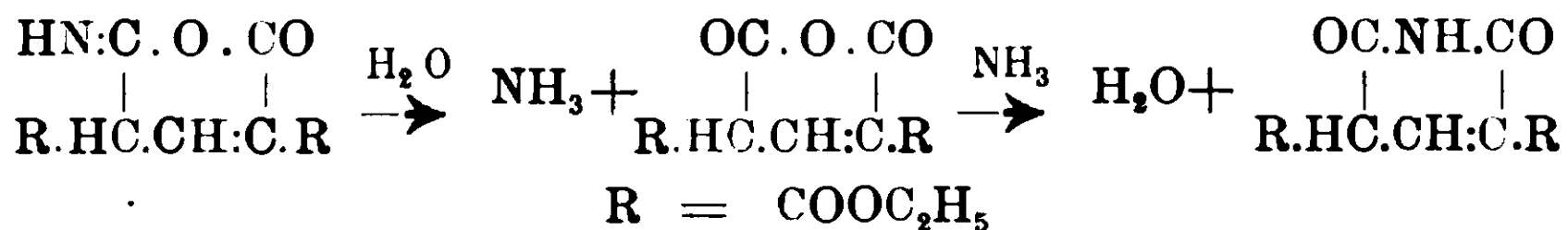
si avrebbe dunque (almeno per ciò che riguarda la trasposizione del residuo ossimmidico) un fatto analogo alla trasformazione osservata da Guthzeit [1], e discussa da Errera [2], di parecchie iso-immidi in ossipiridine, con queste isomere. Senonchè questo ravvicinamento, come subito dirò, non sarebbe per sè solo bastevole a spiegare la trasformazione anzidetta.

L'isomerizzazione delle dette isoimmidi, benchè possa enunciarsi, nel modo più semplice, come un reciproco scambio di posto fra l'ossigeno del ponte e il gruppo immidico in α:

$$\begin{array}{c} \mathrm{HN:C - O --- CO} \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ \mathrm{EtO_2C.HC - CH = C.CO_2Et} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \mathrm{OC - NH - CO} \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ \mathrm{EtO_5C.HC - CH = C.CO_2Et} \end{array}$$

deve in sostanza costituire una trasformazione che si svolge non certamente in modo tanto brusco, bensì in parecchie fasi [3]; ma fra queste, non pare, ciononostante, che sia da pensarsi alla eliminazione (idrolitica) di ammoniaca e alla successiva reazione di essa con l'ossigeno del ponte, nel senso p. e. dello schema:

$$\begin{array}{c} \mathrm{HN{:}C.O.CO} \\ | \quad\quad | \\ \mathrm{R.HC.CH{:}C.R} \end{array} \xrightarrow{H_2O} NH_3 + \begin{array}{c} \mathrm{OC.O.CO} \\ | \quad\quad | \\ \mathrm{R.HC.CH{:}C.R} \end{array} \xrightarrow{NH_3} H_2O + \begin{array}{c} \mathrm{OC.NH.CO} \\ | \quad\quad | \\ \mathrm{R.HC.CH{:}C.R} \end{array}$$

$$R = COOC_2H_5$$

giacchè le isomerizzazioni suindicate si compiono proprio in assenza d'acqua, per il semplice riscaldamento delle sostanze da sole, o in soluzione nell'alcool assoluto.

Viceversa, per la trasformazione dell'acido nitroso-piromeco-

[1] Berichte, *26*, 2795 (1893); Annalen *285* 35 (1895).
[2] Gazzetta, *32*, I, 1 (1902).
[3] Discusse appunto da Errera, l. c. pag. 8.

nico in un composto contenente nel nucleo l'isonitroso-gruppo, la quale si compie anche in presenza di sola acqua, si potrebbe bene immaginare un meccanismo analogo a quello ora accennato, tanto più poi, che la trasformazione in parola si effettua in condizioni tali da fare appunto pensare, come prima cosa, alla saponificazione del residuo ossimidico sotto forma di idrossilammina. Come io, tempo fa, indicai a proposito dell'acido nitroso-piromeconico. mentre la struttura di esso come isonitroso-derivato risulta da un insieme di fatti. purnondimeno questo non si giudicherebbe tale dal contegno che mostra con gli acidi minerali diluiti. Difatti, nelle reazioni con questi acidi, a differenza di ciò che si osserva per gli altri isonitroso-derivati, non è mai dato rinvenire idrossilammina, e solo si constata la trasformazione nell'acido ossi-piromecazonico di Ost. Ma se per questa trasformazione dell'acido isonitroso-piromeconico si fosse voluto immaginare il meccanismo sopra riferito, si sarebbe urtato, evidentemente, in quel fatto che appunto era ritenuto come carattere generale dei composti γ-pironici. vale a dire, nell'indifferenza di questi rispetto all'idrossilammina.

Per questo motivo, le mie sintesi sopra accennate, con l'idrossilammina, non ebbero come unica mira quella di mettermi in possesso di composti dalla struttura di N-ossipiridoni (da paragonarsi nel loro contegno all'acido ossi-piromecazonico); esse erano dirette altresì ad assodare se fosse possibile, per azione dell' idrossilammina, sostituire l'ossigeno del nucleo di un composto pironico mediante il residuo ossimidico. Avendo così constatato, che questa reazione è in taluni casi possibile, la trasformazione sopra discussa dell'acido nitroso-piromeconico non resterebbe un fatto isolato, senza analogia. Basterebbe solo supporre che la prima, immediata, metamorfosi dell'acido nitroso-piromeconico, a contatto con l'acqua (o con gli acidi) consista proprio nella eliminazione del residuo ossimmidico sotto forma di idrossilammina, secondo lo schema:

$$\begin{matrix} H.C.O.C:NOH \\ \| \quad\quad | \\ H.C.CO.CO \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} H_2NOH + \begin{matrix} H.C.O.CO \\ \| \quad\quad | \\ H.C.CO.CO \end{matrix}$$

perchè, infatti, la genesi dell' N-ossi-α-β-diossi-γ-piridone da tale composto trichetonico potrebbe senz'altro intendersi in questo senso: che l'idrossilammina, formata nell'idrolisi suddetta, reagisca

tosto con l'ossigeno del nucleo, sostituendolo col residuo ossimmidico.

$$\begin{array}{l} \text{H.C} - \text{O} - \text{CO} \\ \quad \| \qquad\qquad | \\ \text{H.C} - \text{CO} - \text{CO} \end{array} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH}} \begin{array}{l} \qquad\quad \text{OH} \\ \text{H.C} - \dot{\text{N}} - \text{CO} \\ \quad \| \qquad\qquad | \\ \text{H.C} - \text{CO} - \text{CO} \end{array}$$

E, per quanto nell'azione della sola acqua sull'acido nitroso piromeconico non si riesca mai a identificare idrossilammina libera, purnondimeno si potrebbe trovare, secondo a me sembra, una prova evidente della sua transitoria trasformazione, proprio nel fatto, che dalla reazione non si ricava l'isomero suindicato dell'acido nitroso-piromeconico (come sarebbe da attendersi nell'ipotesi di un reciproco scambio di posto fra l'ossigeno del nucleo e il residuo ossimmidico) [1], bensì un prodotto il quale contenendo invece in α e in β *due ossidrili*, fa supporre, che nel campo della reazione ci sia stato un agente riduttore (qual'è l'idrossilammina):

$$\begin{array}{l} \qquad\quad \text{OH} \\ \text{H.C} - \dot{\text{N}} - \text{CO} \\ \quad \| \qquad\qquad | \\ \text{H.C} - \text{CO} - \text{CO} \end{array} \xrightarrow[\text{(H}_2\text{NOH)}]{+\,2\text{H}} \begin{array}{l} \qquad\quad \text{OH} \\ \text{H.C} - \dot{\text{N}} - \text{C.OH} \\ \quad \| \qquad\qquad \| \\ \text{H.C} - \text{CO} - \text{C.OH} \end{array}$$

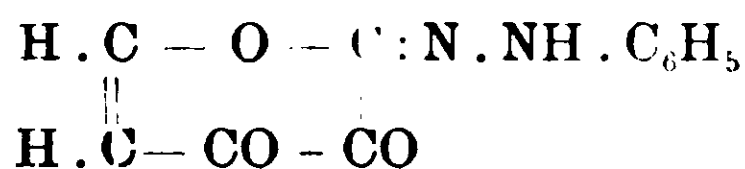
In sostegno di questo modo di considerare la trasformazione dall'acido nitroso-piromeconico, si può del resto interpretare anche il fatto, già osservato da Ost, che, cioè, quando si fa agire solamente l'acqua, anche soltanto a freddo, e si svapora il liquido a temperatura ordinaria, facendolo semplicemente soggiornare nel vuoto, il rendimento in acido ossi-piromecazonico è molto basso, mentre, quando la reazione si esegue con l'aiuto di un riducente, per esempio dell'anidride solforosa, il suddetto acido cristallizza da sè stesso, in abbondante quantità e puro, per il solo riposo di 1-2 giorni.

I prodotti, che si formano invece solo assieme a piccolissima

(1) Conservando per parecchi mesi in recipienti chiusi l'acido « nitroso-dipiromeconico », $C_{10}H_7NO_7$, Ost (l. c. 27, 272, nota 2 a piè di pagina) ebbe ad osservare una parziale trasformazione di esso in un composto isomero che cristallizzava con $2H_2O$ in fini aghi incolori. La formazione di questo prodotto — il quale sarebbe forse da interpretarsi come prodotto di addizione dell'acido piromeconico al trichetone azotato suddetto — sembra tuttavia subordinata a condizioni specialissime. Da parte mia, non mi fu possibile nessuna volta isolare simile prodotto, nemmeno lasciando stare per un anno l'acido nitroso dipiromeconico.

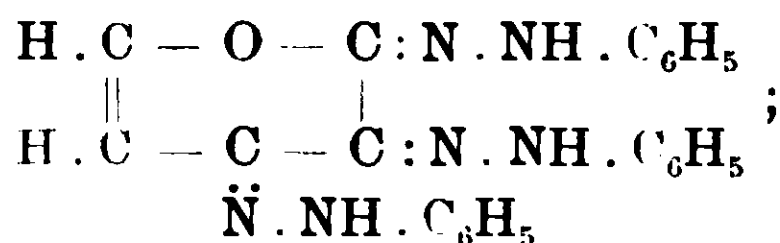
quantità di acido ossi-piromecazonico, allorchè la soluzione acquosa di acido nitroso-piromeconico si svapora a caldo, consistono prevalentemente in resine appiccaticce e in gas di varia natura. Questi prodotti indicano dunque una profonda idrolisi dell'acido nitroso-piromeconico, la quale, avuto riguardo alla natura dei gas che si formano, e che sono anche azotati, CO_2, HNO_2, HCN ed altri, deve interessare non solo l'ossigeno del ponte (il luogo di minore resistenza nei composti γ-pironici) bensì, ancora, l'atomo di carbonio che reca il gruppo ossimmidico. E, se la quantità di acido nitroso che si forma è tanta da svolgersi liberamente, si comprende subito perchè tra i prodotti di scissione non si può mai rinvenire idrossilammina; non è improbabile che fra gli « altri gas », di cui Ost fa semplice cenno, preponderi il protossido d'azoto. D'altro canto, con l'ipotesi da me accennata, diviene subito intelligibile il fatto, che, nella reazione eseguita con l'anidride solforosa, il rendimento in acido ossipiromecazonico è notevolmente più alto, dappoichè l'idrossilammina, che si elimina per effetto dell'idrolisi, viene risparmiata in questo caso all'azione ossidante del chinone, e reagendo per ciò, a misura che si forma, con l'ossigeno del nucleo, sottrae il composto pironico a nuova idrolisi.

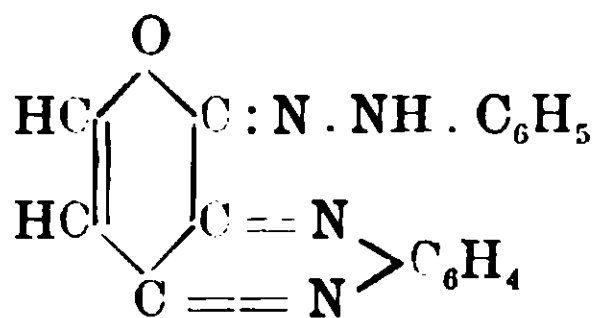
8. *Idrazone dell'ossipirone ed N-anilo-piridoni.* — Un'ulteriore conferma del mio modo di considerare l'acido nitroso-piromeconico io la ho poi avuta, esaminando il contegno dell'acido piromeconico verso i sali di diazonio. Poichè i composti chetometilenici, com'è principalmente noto dai lavori di v. Pechmann e di Bamberger, si condensano facilmente con i sali di diazonio, fornendo dei veri e proprii idrazoni, così, data per l'acido piromeconico la natura di derivato chetometilenico, era anche da attendersi, per questa via, la sintesi di un monoidrazone. In realtà ho potuto preparare nel modo indicato simile idrazone

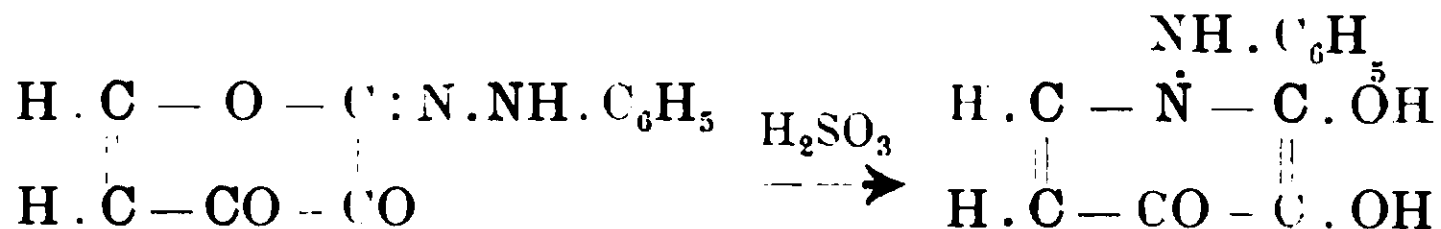
$$\begin{array}{l} H.C - O - C:N.NH.C_6H_5 \\ \quad \Vert \qquad\qquad\quad | \\ H.C - CO - CO \end{array}$$

e questa sostanza fa così perfetto riscontro all'acido isonitroso-piromeconico, che, avendo applicato ad essa il trattamento, per cui dall'acido nitroso-piromeconico si passa alla tetrossipiridina (N-ossi-α-β-diossi-γ-piridone) ho potuto ricavarne una serie di prodotti del tutto analoga; per il che, anche le mie precedenti conclusioni sui

derivati dell'acido isonitroso-piromeconico ricevono da queste nuove esperienze nuovo appoggio.

Per ciò che riguarda la struttura dell'idrazone anzidetto, essa è stata da me chiarita con un procedimento affatto simile a quello seguito nel caso dell'acido isonitroso-piromeconico, e che, dopo quanto si disse a proposito di quest'ultimo, si può, dunque, brevemente riassumere. Facendo reagire sull' idrazone 2 molecole di fenilidrazina, si ottiene, anche qui, un miscuglio di 2 idrazoni (triidrazoni) isomeri, dei quali, tuttavia, nessuno contiene il residuo fenilidrazinico sostituito all'ossigeno del nucleo;

$$\begin{array}{l} H.C - O - C:N.NH.C_6H_5 \\ \quad \| \qquad\qquad | \\ H.C - C - C:N.NH.C_6H_5 \\ \qquad\quad \ddot{N}.NH.C_6H_5 \end{array} ;$$

entrambi conservano la loro natura idropironica, e da entrambi, per azione di HCl in soluzione alcoolica bollente, non si ricava altro cloridrato che quello di fenilidrazina; i residui fenilidrazinici vengono eliminati per intero, ed il composto proveniente dall'idrolisi si decompone profondamente. L' isomeria di questi due triidrazoni, analogamente a quella che fu sopra accennata per le idrazo-ossime ottenute dall'acido isonitroso-piromeconico, dev'essere dunque, a quanto pare, un'isomeria soltanto sterica. Quanto alla posizione del residuo fenilidrazinico nel mono-idrazone, essa, avuto riguardo alla sintesi, non può essere che la stessa posizione 2, che è occupata nell'acido isonitrosopiromeconico dal gruppo ossimmidico, e ciò è confermato dal fatto, che il monoidrazone si condensa molto facilmente con l'o-fenilendiammina, fornendo la corrispondente chinossalina:

$$\begin{array}{l} \qquad O \\ HC \diagup \quad \diagdown C:N.NH.C_6H_5 \\ HC \| \qquad | C == N \\ \quad \diagdown \;\diagup \qquad\qquad >C_6H_4 \\ \qquad C == N \end{array}$$

La somiglianza di contegno, fra l'isonitroso-derivato dell'acido piromeconico e il monoidrazone anzidetto, si estende anche alla reazione con l'acido solforoso, nella quale, infatti, si consegue sostanzialmente l'analogo risultato finale, vale a dire, la sintesi di un composto piridonico che ha 2 ossidrili, in α e in β:

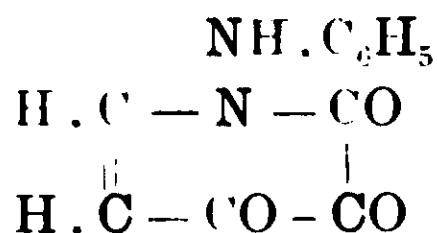
$$\begin{array}{l} H.C - O - C:N.NH.C_6H_5 \\ \quad \| \qquad\qquad \vert \\ H.C - CO - CO \end{array} \xrightarrow{H_2SO_3} \begin{array}{l} \qquad\quad NH.C_6H_5 \\ H.C - N - C.OH \\ \quad \| \qquad\qquad \| \\ H.C - CO - C.OH \end{array}$$

Si comprende bene, che, rispetto agli ossipiridoni ricavati dall'acido isonitroso-piromeconico per successive trasformazioni:

N.-ossi-α-β-diossi-γ-piridone (o tetrossipiridina)
α-β-diossi-γ-piridone (o triossipiridina)
α-β-dicheto-γ-piridone (o ossipiridinchinone)

il prodotto ottenuto dal monoidrazone corrisponde, per la sua genesi e per la sua struttura, al primo termine della serie; soltanto, per il contenuto d'ossigeno, esso fa, invece, riscontro al secondo termine, con due soli ossidrili, giacchè, infatti, l'atomo di azoto che, nel caso dell'idrazone, si sostituisce all'ossigeno del nucleo pironico reca, in luogo di un ossidrile, un gruppo $NH.C^6H^5$.

In armonia con ciò, questo nuovo derivato ossipiridico, dalla struttura di *N.anilo-α β.diossi-γ.piridone*, rassomiglia nel suo contegno più all'α-β-diossi-γ-piridone, anzichè all'N-ossiderivato di quest'ultimo; così, per semplice dissoluzione a caldo in anidride acetica, esso fornisce un derivato soltanto biacetilico, ed anche rispetto al cloruro ferrico mostra lo stesso contegno dell'α-β-diossi-γ-piridone, colorandosi la sua soluzione in azzurro-indaco puro, che è caratteristica di questa sostanza, nonchè del carbo-acido corrispondente, l'acido piromecazon-carbonico di Ost (acido α-β-diossi-γ-piridon-α'-carbonico) (1).

Infine, per trattamento del diossipiridone in discorso con svariati ossidanti (acido nitrico, cloruro ferrico, ossido di argento, liquido di Fehling), esso viene molto facilmente trasformato in un chinone, il quale ha spiccatissimo il carattere di un o-chinone aromatico:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad NH.C_6H_5 \\ H.C - N - CO \\ \quad \| \qquad\qquad \vert \\ H.C - CO - CO \end{array}$$

Difatti con l'o-fenilen-diammina fornisce, sull'istante, la corrispondente chinossalina, mentre per sè stesso è alterabilissimo, tanto che non si riesce ad averlo puro. Si può tuttavia ottenere allo

(1) l. c. *27*, 266 (1883).

stato puro, un suo composto d'addizione con l'alcool metilico, che cristallizza bene dall'etere acetico, ha un punto di fusione netto, e non si colora con cloruro ferrico.

9. *Tautomeria dell'acido comenico* — Come è chiaro anche da queste nuove ricerche, che concernono l'idrazone ottenuto dall'acido piromeconico, sulla forma chetometilenica dell'ossipirone non può rimanere alcun dubbio. Questa forma, di cui Peratoner e Leonardi [1] avevano avuto un semplice indizio già nella scissione con gli alcali, ed in cui favore si sarebbe potuto, anche allora, invocare il risultato della jodurazione con acido jodico [2], veniva successivamente dimostrata dal caratteristico contegno dell'acido piromeconico verso i nitriti alcoolici e verso i sali di diazonio, nonchè dalla struttura, ulteriormente confermata, dei prodotti ottenuti con questi reattivi.

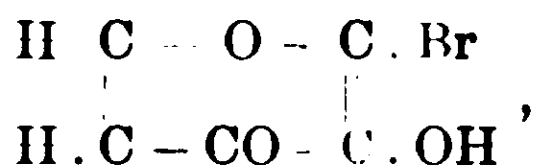
Ora, quanto più sicura risultava, per l'acido piromeconico, la forma tautomera, chetometilenica, tanto più, per quello che ora vado a riferire, doveva apparirmi sorprendente il contegno dell'acido comenico, il carboacido da cui appunto si ottiene l'ossi-pirone. Innanzi tutto, la relazione genetica fra queste due sostanze appare anche più evidente, quando si aggiunga, che l'acido comenico può, a sua volta, venire ottenuto dall'acido piromeconico [3], con un procedimento che fa esatto riscontro alle sintesi di acidi ossi-benzoici dai fenoli corrispondenti; ma, oltre di ciò, il contegno mostrato dall'acido comenico, nella scissione con gli alcali, era risultato a Peratoner e Leonardi (l. c. *30*, I, 564) tanto analogo a quello dell'acido piromeconico, da autorizzare ugualmente a supporre una forma chetometilenica. Ed invece, avendo io sperimentato il contegno dell'acido comenico verso i nitriti alcoolici, e verso i sali di diazonio, ed avendo, per giunta, applicato anche il trattamento con aldeide benzoica, il quale, come si sa, facilmente conduce, nel caso di corpi chetometilenici, a composti di condensazione benzilidenici, io ebbi, in ogni caso, risultati negativi.

Tuttavia, poichè l'ipotesi di una forma chetometilenica dell'acido comenico deriva come conseguenza ovvia dalla perfetta analogia

(1) Gazz. *30*, I, 539 (1900).
(2) Peratoner e Leonardi, ibid. *28* II, 297 (1898); cfr. inoltre: Compagno, R. A. L. *17*, I, 73 (1908), o Angeli, Gazz. *23*, I, 480; II. 97 (1893).
(3) Peratoner e Leone, Gazzetta, *24*, II, 75 (1894)

che esso mostra con l'ossipirone nella forma enolica, così, ad onta degli insuccessi ora cennati, io rimasi con la persuasione, che per assodare la sua forma chetometilenica, dovesse solo scegliersi più opportunamente il reattivo adatto.

Com'è discusso in un lavoro, che ho fatto eseguire alcuni anni or sono al dott. Compagno [1], all'acido bromo-piromeconico ottenuto già nel 1845 da Brown, per azione di acqua di bromo sull'acido piromeconico [2] spetta indubbiamente la formula di struttura con l'alogeno in 2.

$$\begin{array}{l} H\,C - O - C\,.\,Br \\ \quad\,\| \qquad\quad\; \| \\ H\,.\,C - CO - C\,.\,OH \end{array},$$

dappoichè lo stesso acido bromopiromeconico è stato appunto ottenuto da Compagno per distillazione secca dell'acido bromocomenico, la cui struttura, con l'alogeno in 2, è fuori dubbio [3]. Questo risultato ha, come si vede, una certa importanza dal punto di vista della forma chetometilenica dell'acido piromeconico; giacchè, l'atomo di idrogeno, che, nell'azione dell'acqua di bromo sull'acido piromeconico, viene sostituito da questo alogeno, è proprio uno di quelli al posto 2, per i quali la struttura chetometilenica lascia appunto prevedere uno spiccato carattere di mobilità.

Tenendo presente tale risultato, era da supporre, che per la struttura chetometilenica dell'acido piromeconico potesse derivare un'ulteriore prova dalla trasformazione di esso in un bibromo-derivato, in cui entrambi gli atomi di alogeno occupassero la posizione 2. Secondo ogni probabilità, tale derivato deve infatti formarsi, allorchè sull'acido piromeconico, in soluzione acquosa, si fa agire un eccesso di acqua di bromo, ma, in tal caso, le reazioni di ossidazione (che già hanno luogo nell'impiego della quantità calcolata di alogeno) prendono senza dubbio il sopravvento, tanto che allora lo stesso acido monobromo-piromeconico si ricava con un rendimento affatto irrisorio. Ma simile tentativo, che d'altronde, per la struttura dell'acido piromeconico, poteva considerarsi superfluo, acquistava invece interesse in riguardo all'acido comenico, per la cui forma chetometilenica mancava finora una dimostrazione;

(1) R. A. L. *17*, I. 73 (1908).
(2) Annalen *92*, 321-26.
(3) Peratoner e Castellana, Gazzetta *36*, I, 21 (1906).

e per questo motivo non volli abbandonarlo, tanto più che nella letteratura si trovava già descritto un acido comenico bi-bromurato, sulla struttura del quale non c'era tuttavia nulla di preciso.

E. Mennel, che è stato il primo a descrivere questo composto [1], e l'unico a studiarlo, l'ottenne, indifferentemente, dall'acido meconico (con eliminazione di CO^2) per azione di 2 molecole di bromo, o, dall'acido monobromocomenico [2], con una sola molecola di bromo. Ma, riguardo alla struttura di esso. Mennel fu evidentemente tratto in inganno dalla facile decomponibilità del composto. e specialmente dal fatto, che quest'acido bibromurato non dà col cloruro ferrico nessuna reazione cromatica. Un'osservazione la più superficiale. dice l'Autore, « mostra che non si può trattare « di un acido bibromo-comenico $C_5Br_2O_2(OH)(COOH)$ ». ed egli riferisce a questo proposito appunto la mancata reazione col cloruro ferrico e la grande facilità con cui dal composto bibromurato si forma l'acido monobromocomenico. sia per decomposizione, provocata dal calore, della sostanza solida o della sua soluzione acquosa. sia ancora sotto l'azione di svariati riducenti e, per es., in modo addirittura quantitativo, per azione di anidride solforosa.

L'acido bibromurato non può, nemmeno secondo Mennel, rappresentare un composto dell'acido comenico o dell'acido bromocomenico con l'acido ipobromoso. giacchè, da un canto, non è possibile ottenerlo per questa via, e, d'altronde, trattandolo con acido bromidrico. non si ha il menomo sviluppo di bromo. E perciò Mennel attribuisce ad esso la struttura, di « acido bromossil-bromocomenico », vale a dire la stessa struttura dell'acido monobromocomenico, nel quale un secondo atomo di bromo ha sostituito l'idrogeno ossidrilico. In tal modo si avrebbe anche, secondo Mennel, un'analogia del suo bibromoacido con i composti bromurati ottenuti da Benedikt dal fenolo, e dagli omologhi di questo. Difatti per il tetrabromoderivato che si ottiene dal tribromofenolo, per azione di bromo (« tribromo-fenol bromo ») era stata indicata dal Benedikt [3], pochi anni prima. la struttura di bromossil-tribromo-

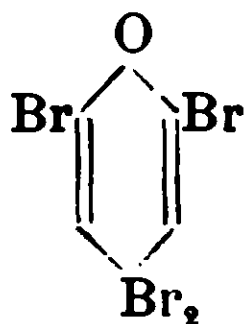
[1] Journ. f. prakt. Chem., *26*, 465 (1882).

[2] Per questo acido è noto, a sua volta, che lo si può ottenere, indifferentemente, dall'acido meconico (con eliminazione di CO^2) o, in modo anche più semplice, dall'acido comenico.

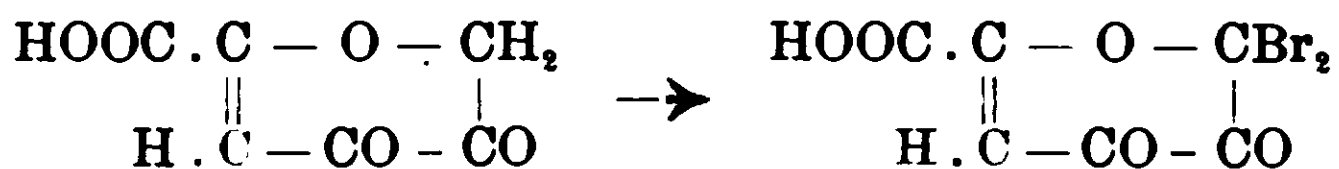
[3] Annalen. *199* 127 (1879).

benzolo $C_6H_2Br_3 . OBr$, e una struttura analoga era stata anche attribuita alla pentabromo-resorcina $C_6Br_3H(OBr)_2$ ed alle diverse orcine pentaalogeno-sostituite.

Senonchè, dopo due decenni circa, le vedute sulla struttura di questi fenoli polialogeno-sostituiti si sono radicalmente mutate, grazie alle ricerche di Thiele e Eichwede [1]. I composti suddetti vanno considerati, cioè, come cheto-bromuri, e così, per es., al tribromo-fenol-bromo di Benedikt deve attribuirsi la struttura:

```
        O
    Br/  \Br
     ||  ||
     ||  ||
      \  /
       Br2
```

E. in armonia con questa interpretazione, tale composto, analogamente ai chetobromuri di Zincke, già a freddo separa iodio da soluzione acetica di ioduro di potassio (Auwers e Büttner l. c. pag. 141), e, trattato con ossido di piombo (risp. acetato), fornisce il 2-6-dibromo-chinone (Thiele e Eichwede).

In conseguenza di ciò, era ovvio sospettare, che anche l'acido bibromocomenico di Mennel, il quale, a somiglianza dei composti aromatici ora connati, elimina con grande facilità una parte dell'alogeno, rappresentasse un chetobromuro analogo. che è quanto dire, il prodotto bisostituito di una forma chetometilenica dell'acido comenico:

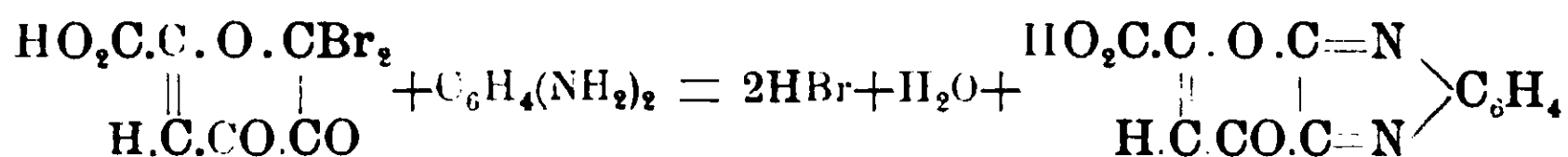
```
HOOC . C — O — CH2            HOOC . C — O — CBr2
       ||       |       —>           ||       |
  H . C — CO — CO               H . C — CO — CO
```

Ed il sospetto appariva tanto più legittimo in quanto che, ripeto, per l'acido piromeconico, — il quale nel suo contegno di fenolo mostra una perfetta rassomiglianza con l'acido comenico —, una simile forma chetometilenica era già fuori dubbio.

Non occorre dire, che tutti i caratteri indicati da Mennel per il bibromo-derivato in discorso si accordano perfettamente con questo modo di considerare la sua struttura: così, alla facile trasformabilità in acido monobromo-comenico, alla facile decomponibilità in genere, è da aggiungersi la mancanza di reazione croma-

[1] Ber. *33*, 673 (1900); cfr. anche Auwers e Büttner, Annalen, *302*, 133 (1898).

matica col cloruro ferrico, la quale, come si disse, venne interpretata da Mennel come prova in favore del gruppo . OBr. Ciononostante, ho voluto esaminare, ancora da altri lati, l'acido di Mennel, e queste mie ricerche, eseguite insieme col dott. D'Angelo, aggiungono infatti nuove prove in sostegno di quella struttura.

L'acido bibromo-comenico di Mennel, analogamente al « tribromofenolbromo » di Benedikt, e ai chetobromuri di Zincke, già a freddo separa iodio da soluzione acetica di ioduro di potassio, e d'altronde, trattato con o . fenilendiammina, fornisce quasi sull'istante un prodotto giallo, analizzato, che è la corrispondente chinossalina. (È quasi superfluo accennare che l'acido monobromo-comenico non reagisce punto con l'o . fenilendiammina).

$$\begin{array}{l} HO_2C.C.O.CBr_2 \\ \quad \| \qquad | \\ H.C.CO.CO \end{array} + C_6H_4(NH_2)_2 = 2HBr + H_2O + \begin{array}{l} HO_2C.C.O.C{=}N \\ \quad \| \qquad | \\ H.C.CO.C{=}N \end{array} \!\!> C_6H_4$$

Iu questo prodotto di condensazione si può ulteriormente identificare un carbonile: esso reagisce molto facilmente con la fenil-idrazina, e nel composto così ottenuto è ancora intatto l'ossigeno anidridico del nucleo pironico; difatti, umettato, in forma solida, con potassa concentrata, si colora in giallo rosso; mentre, per ebollizione con HCl, il residuo fenilidrazinico viene rimosso.

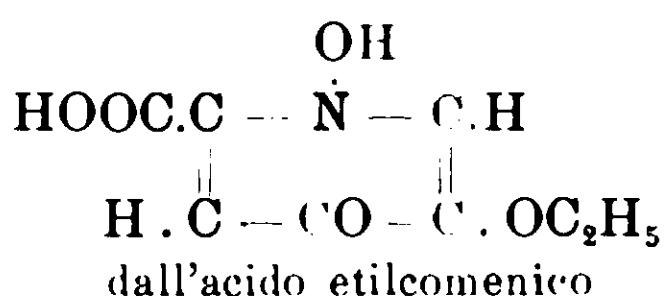
Finalmente, in accordo con la suddetta costituzione di cheto-bromuro può mettersi anche il fatto, già osservato da Mennel, che, per azione dei riducenti, nel miglior modo di anidride solforosa, l'acido bibromurato si converte, quantitativamente, in acido mono-nobromo-comenico.

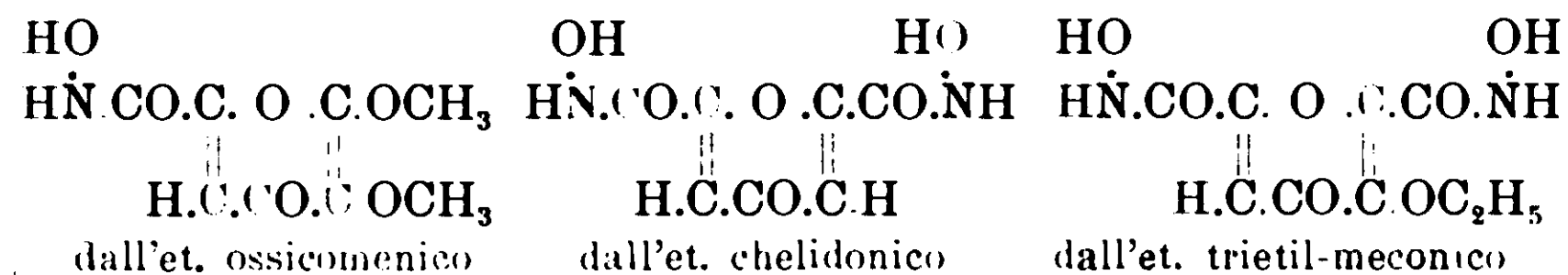
10. Da ultimo riassumerò brevemente i risultati che si sono avuti nel mio laboratorio studiando la reazione dell'idrossilammina sopra parecchi composti γ-pironici, giacchè, in alcuni casi, mi sembra di poter notare qualche regolarità degna di menzione fra i risultati più svariati ottenuti.

Dei composti contenenti un ossidrile libero in posizione 3, non ve n'è uno solo, che, astrazion fatta dalla formazione di sali, reagisca in un modo qualunque con l'idrossilammina: tale inattività era già nota per gli acidi comenico e piromeconico da esperienze di Meyer e Odernheimer, e a questi due casi possono aggiungersi quello esaminato da me e Tamburello, dell'acido meconico, e quelli dell'acido ossi-comenico e dell'etere dietil-meconico, studiati rispet-

tivamente da Azzarello [1] e da E. Oliveri-Mandalà [2]. Tale inattività, in tutti i casi studiati, sparisce, se il predetto ossidrile, sito in 3, viene eterificato, e come già rilevai, ciò ricorda un contegno analogo, osservato anche nel caso dell'ammoniaca, inquantochè questa base semplicemente salifica l'acido piromeconico e l'acido 2-metil-piromeconico (maltolo), mentre trasforma in composti piridonici i rispettivi eteri.

Tuttavia, nell'azione dell'idrossilammina sopra i detti composti pironici con l'ossidrile in 3 eterificato la sintesi degli attesi N-ossipiridoni si consegue solo in via eccezionale: essa rimane limitata soltanto agli eteri (mono-etilico e bietilico) dell'acido comenico (Peratoner e Tamburello):

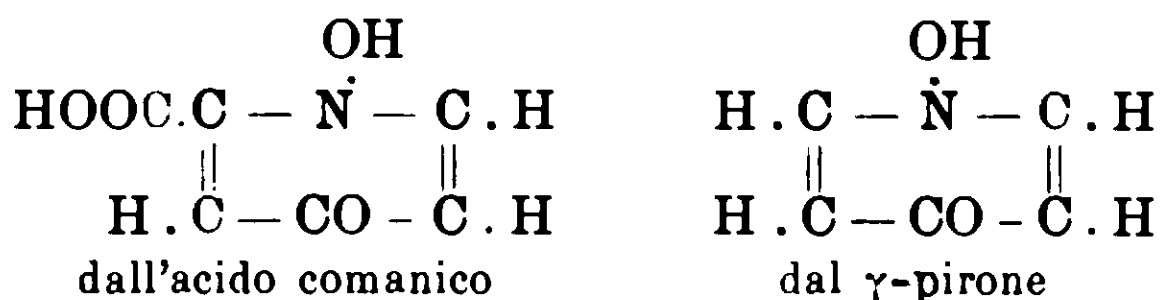
```
             OH
HOOC.C  —  Ṅ  —  C.H
       ||         ||
   H . C  — CO — C . OC₂H₅
```
dall'acido etilcomenico

mentre, nel caso dell'etere ossicomenico (Azzarello), e degli eteri chelidonico e trietil-meconico (Oliveri-Mandalà), il nucleo pironico, come nel caso degli acidi liberi, rimane intatto, e solo si realizza la sintesi di acidi idrossammici, a spese dei gruppi carbossi-alchiliei:

```
HO                   OH            HO   HO                  OH
HṄ.CO.C. O .C.OCH₃   HṄ.CO.C. O .C.CO.ṄH   HṄ.CO.C. O .C.CO.ṄH
        ||    ||            ||    ||               ||    ||
    H.C.CO.C OCH₃        H.C.CO.C.H            H.C.CO.C.OC₂H₅
```
dall'et. ossicomenico — dall'et. chelidonico — dall'et. trietil-meconico

Al caso di questi eteri di carboacidi, in cui si ha, unicamente, formazione di acidi idrossammici, fa esatto riscontro quello descritto da Palazzo e Onorato (l. c.) del dimetil-diacetil-γ-pirone, in cui l'idrossilammina reagisce unicamente sui carbonili delle due catene laterali. In tutti questi casi ora indicati, in cui le posizioni 2 e 6 del nucleo sono entrambe occupate da sostituenti, l'inattività dell'idrossilammina rispetto all'ossigeno del nucleo sarebbe forse da interpretarsi come un fatto di impedimento sterico, analogo p.

(1) Gazz. 36, I, 621 (1909).
(2) Atti del VII Congresso intern. di Chim. appl.: sez. IV, 1, pag. 303.

es. a quelli osservati da V. Meyer per l'eterificazione di parecchi acidi bicarbossilici.

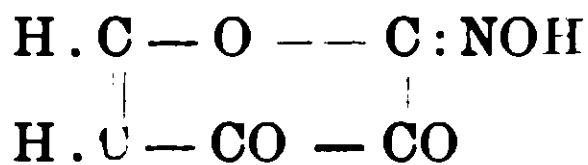
Riguardo ad altri derivati del γ-pirone, che non sono ossidrilati in 3, l'idrossiiammina si comporta in modo vario, ma per lo più: o, in modo analogo all'ammoniaca, generando N-ossi-piridoni, come nel caso dell'acido comanico studiato da Ost, e del pirone stesso da me superficialmente esaminato [1]:

```
             OH                        OH
HOOC.C — N — C.H           H.C — N — C.H
      ||     ||                ||     ||
    H.C — CO — C.H           H.C — CO — C.H
  dall'acido comanico          dal γ-pirone
```

oppure, demolendo il nucleo pironico in modo caratteristico, come nel caso studiato da Palazzo (l. c.) dell'etere dimetil-piron-dicarbonico, in cui si realizza, come si disse, il passaggio a un composto del gruppo degli iso-oxazoloni.

Come si vede, l'idrossilammina reagisce in modo molteplice sui diversi composti del γ-pirone, ed in tale molteplicità è senza dubbio da vedersi un nuovo esempio dell'influenza esercitata dai sostituenti sulle proprietà del nucleo fondamentale.

I. — Sull'acido nitroso-dipiromeconico di Ost.

La preparazione di questo prodotto dall'acido piromeconico e nitriti alcoolici è stata da me descritta già nel 1902, in una Nota « sulla tautomeria dell'acido piromeconico »; ed ivi stesso, per l'acido azotato $C_5H_3NO_4$, unito in quel prodotto a una molecola di acido piromeconico, venne da me dimostrata la struttura di isonitroso-derivato della forma chetometilenica dell'ossipirone:

```
H.C — O —— C:NOH
  ||          |
H.C — CO — CO
```

Perciò nella presente Nota, tenuto anche conto delle considerazioni già esposte al § 2, mi limito solo ad aggiungere alcuni

[1] L'isolamento del prodotto azotato offre notevoli diifficoltà, ma sulla sua natura di N-ossi-piridone permette di pronunziarsi la reazione cromatica al cloruro ferrico.

dettagli, d'indole prettamente sperimentale. e a riferire i dati analitici, che allora per ragioni di brevità rimasero inediti.

Innanzi tutto farò rilevare, che l'acido piromeconico, mentre sotto molti riguardi si comporta esattamente come un fenolo, rispetto ai nitriti alcoolici mostra, invece, un contegno molto divergente da quello dei fenoli.

Con esperienze appositamente istituite, potei constatare, che, in genere, i fenoli, posti in contatto con un nitrito alcoolico, anche a bassa temperatura, reagiscono su di esso assai vivacemente, svolgendone in abbondanza vapori nitrosi, e fornendo i rispettivi nitroso-derivati, commisti sempre a moltissima resina, con rendimento affatto irrisorio. Furono provati il fenolo, la pirocatechina, la resorcina, il pirogallolo ed il naftolo (α), ed i risultati furono pressochè identici, anche se le sostanze erano state previamente aggiunte di ligroina. Meno energica sembrava essere la reazione col timolo e con il β-naftolo, ma, anche in questi casi, i liquidi si fecero bruni per formazione di resine, e soltanto dal timolo si potè avere una piccola quantità di nitroso-derivato.

Avendo fatto agire, invece, nitrito di etile sull'acido piromeconico (anche disciolto in cloroformio), ebbi subito a convincermi, che il contegno di questa sostanza era ben differente da quello ora accennato dei fenoli. I vapori nitrosi si svolgono qui in così piccolo grado da essere appena percettibili: ed il nitrito alcoolico può adoperarsi in eccesso senza alcun pregiudizio, ma piuttosto con vantaggio per il rendimento; se il liquido cloroformico si lascia infatti qualche tempo in riposo, dopo 6-8 ore il prodotto di reazione si separa abbondantemente, e cioè, con un rendimento che non è mai inferiore all'80 $^0/_0$ del teorico. Questo contegno dell'acido piromeconico è perciò del tutto coincidente con quello mostrato verso lo stesso reattivo (cioè in soluz. acida) da parecchi composti chetometilenici, fra i quali cito, per es. il benzoil-acetone e l'etere benzoilacetico, che furono sperimentati da me stesso [1].

[1] Gr. 1 di benzoil-acetone venne aggiunto, a temperatura ordinaria, di parecchi cmc. di nitrito d'etile; si ebbe una soluzione limpida, dalla quale, dopo circa mezz'ora, cominciò a separarsi un prodotto solido, bianco. Dopo riposo di 24 ore, il liquido si fece evaporare spontaneamente all'aria, ed il residuo solido venne ripreso con etere. Per aggiunta di ligroina alla soluzione eterea filtrata, immantinenti si precipitò una sostanza cristallina, bianca, la

Come si vede, la reazione da me applicata all'acido piromeconico, oltre a indicare per il prodotto di essa la struttura di derivato isonitroso, fornisce questo prodotto con la più grande facilità e con rendimento elevato, laddove la preparazione descritta da Ost, con soluzione eterea di anidride nitrosa (nella quale l'acido piromeconico va introdotto solo a piccole porzioni per volta) è, da un canto, molto lunga e faticosa. e. dall'altro, a meno di operare con particolari cautele. fornisce per lo più il prodotto inquinato da una certa quantità di acido *nitropiromeconico* (Ost). che non si può ulteriormente separare. Lavorando con nitrito d'etile. l'ossidazione dell'acido nitroso-piromeconico è quasi sempre evitata. e la piccola quantità, che eventualmente si forma, rimane disciolta nel cloroformio.

Gr. 5 di acido piromeconico, sciolti in 50 cmc. di cloroformio. vennero aggiunti di 5 cmc. di nitrito d'etile. Il precipitato cristallino di color giallo canario. raccolto dopo 12 ore, pesava gr. 5.33 (94 °/$_0$ del teorico). In modo analogo, 20 gr. di acido piromeconico sciolti in 150 cmc. di cloroformio furono aggiunti di 22 cmc. di nitrito di etile. diluiti con egual volume di cloroformio. Tosto si depositò il nitroso-derivato come massa di color giallo-canario, il cui peso (dopo 7 ore di riposo) corrispondeva a un rendimento dell' 85 °/$_0$.

Gr. 0.2682 di sostanza fornirono cmc. 12,1 di N a 14° e a 773 mm.

Gr. 0.2288 di sostanza fornirono cmc. 11,3 di N a 12° e a 755 mm.

Calc. per $[C_5H_3NO_4 + C_5H_4O_3]$: N °/$_0$ 5.53; trovato: N °/$_0$ 5,40; 5.69.

Al fine di assodare la struttura di questo interessante nitrosoderivato, furono da me tentate, simultaneamente, parecchie vie; così, oltre alle reazioni indicate al § 2, furono provate l'azione di varî ossidanti, e l'azione dell' idrossilammina, in varie condizioni: ma su questi ed altri simili tentativi, di risultato dubbio, non credetti opportuno indugiarmi, poichè nel frattempo le esperienze con

---

quale, lavata con ligroina, e cristallizzata dall'acqua bollente, fondeva esattamente a 124°, com'è indicato per l'isonitroso-benzoil-acetone.

Gr. 0,0814 di sostanza fornirono cmc. 5,9 di N a 20° e a 761 mm.

N °/$_0$ Trovato 7,36; Calcolato per $C_{10}H_9O_3N$ 7,7.

In modo simile, dall'etere benzoilacetico e nitrito di etile venne ottenuto l'etere ossimmido-benzoil-acetico di Perkin, dal p. f. 119°.

Gr. 0,2212 di sostanza fornirono cmc. 12 di N a 11° e 762 mm.

N °/$_0$ Trovato 6,48; Calcolato per $C_{11}H_{11}NO_4$ 6,33.

la fenilidrazina e con l'o.fenilendiammina mi portarono senz'altro la soluzione cercata.

Reazione con la fenilidrazina. Di-idrazoossime. — Lo studio di questa reazione non fu scevro da difficoltà, almeno sul principio, finchè non potei accertarmi che i prodotti ottenuti da essa erano soltanto due prodotti finali isomeri, e non mi fui familiarizzato con la separazione di uno di essi dall'altro. A parte poi la comparsa dei detti due isomeri, il prodotto di reazione esige una depurazione veramente faticosa, essendo sempre inquinato da molta resina rossa, che si elimina con grande difficoltà.

Nel modo più opportuno si esegue la reazione, adoperando come solvente l'acido acetico glaciale. Nella soluzione acetica, ben raffreddata, di poco più di 2 mol. di fenilidrazina, s'introduce, a piccole porzioni, il nitroso-composto e, dopo qualche riposo, si versa il liquido acetico in acqua, con che rimane disciolto l'acido piromeconico che era addizionato al nitroso-composto, mentre il prodotto di reazione si precipita insieme con resina. Dopo filtrazione alla pompa si lava questo prodotto, successivamente, con alcool e con benzolo freddi, al fine di asportare quanto più si può della resina rossa, e, dopo essiccamento, si cristallizza parecchie volte (2-3) dall'alcool a 95°, con aggiunta di carbone animale. Dopo questo trattamento, la maggior parte della resina può dirsi eliminata, e rimangono però a separarsi i vari prodotti della reazione, ciò che in parte si consegue cristallizzando ulteriormente ed a frazioni dallo xilolo (e sempre con aggiunta di carbone animale), nel quale ultimo, peraltro, i prodotti non sono molto solubili. Così dopo insistente estrazione a caldo con moltissimo xilolo, si ottenne una soluzione, dalla quale si separò, mentre il liquido era ancora caldo, una sostanza cristallina in fiocchi bianco-grigiastri; lo xilolo filtrato teneva però in soluzione un'altra sostanza che, per concentrazione del solvente, si depose in aghi gialli, sottilissimi, fusibili a 165°.

Il prodotto bianco-grigiastro non potè in alcun modo ottenersi, con questo medesimo aspetto, nelle condizioni adatte per analisi, giacchè tratteneva tenacemente il solvente. Però tentando di depurarlo con benzolo a ricadere, si osservò una trasformazione repentina del prodotto (insolubile in detto solvente) in aghi gialli, pe-

santi, simili nell'aspetto a quelli suindicati, ma molto più corti e fusibili, dopo cristallizzazione dallo xilolo, a 199-200°.

Riguardo al prodotto fusibile a 165°. è invece da notarsi, che esso, a caldo, si scioglie bene tanto nello xilolo quanto nel benzolo, cosicchè la separazione dei due prodotti gialli si può, sin da principio, effettuare più comodamente trattando con benzolo, addirittura, la sostanza più volte depurata mediante cristallizzazione dall'alcool.

Tanto l'uno che l'altro di questi due prodotti gialli si addimostra, all'analisi, come diidrazone dell'isonitroso-derivato.

Prodotto fusibile a 165° — Aghi gialli sottilissimi intrecciati a feltro.

Sostanza gr. 0.1953; CO_2 gr. 0,4512, H_2O gr. 0,0938

Sostanza gr. 0,2980; CO_2 gr. 0.6939, H_2O gr. 0,1321

Sostanza gr. 0,1003; N = cmc· 19,6 a 21° e a 765 mm.

	Trovato		Calc. per $C_5H_2O(NOH)(N.NH.C_6H_5)_2$
C %	63,07	63,50	63,55
H %	5,33	4.92	4,67
N %	22,39		21.80

Prodotto fusibile a 199-200° — Aghi gialli corti, talvolta scagliette lucenti.

Sostanza gr. 0,1932; CO_2 gr. 0,4500, H_2O gr. 0,0906

Sostanza gr. 0,1072; N = cmc. 19,3 a 21° e a 763 mm.

Sostanza gr. 0,0713; N = cmc. 14,1 a 21° e a 762,5 mm.

Sostanza gr. 0,1035; N = cmc. 19,8 a 19° e a 762,5 mm.

	Trovato		Calc. per $C_5H_2O(NOH)(N.NH.C_6H_5)_2$
C %	63.32		63,55
H %	5,21		4,67
N %	22,16 — 21,60 — 22,06	media 21.94	21,80

A questi due prodotti isomeri, per le ragioni precedentemente discusse, devesi assegnare poi la struttura di diidrazo-ossime dell'acido piromeconico:

$$\begin{array}{l} H.C - O - C:NOH \\ \;\;\| \qquad\qquad\;\, | \\ H.C - C - C:N.NH.C_6H_5 \\ \qquad\;\;\, \ddot{N}.NH.C_6H_5 \end{array}$$

nella quale è intatto l'ossigeno anidridico del nucleo pironico: solubili in potassa diluita, si riprecipitano inalterati per azione di acidi, laddove la soluzione concentrata di potassa dà subito gli xantosali gialli, i quali per riscaldamento ulteriore subiscono l'idrolisi. L'isomeria delle due idrazoossime è, con ogni p obabilità un'isomeria solamente sterica. inquantochè, come fu anche accennato al § 2, si ottiene da essi (per ossidazione) lo stesso oso tetrazone, e (per disidratazione) lo stesso derivato oso-triazolico.

Oso-tetrazone. — L'ossidazione delle descritte idrazo-ossime nel corrispondente oso-tetrazone venne effettuata nel modo più opportuno a piccolissime porzioni, umettando le sostanze con poco alcool, e trattandole a caldo con poco cloruro ferrico (alcoolico); dibattendo allora con etere, questo assumeva il prodotto di reazione, colorandosi più o meno intensamente in rosso, e, svaporato. lasciava, in entrambi i casi, fini aghi, di colore rosso-cupo per trasparenza, neri con riflessi metallici verdi alla luce incidente, dal punto di fusione 137-138°. Male invece si prestò l'altro mezzo ossidante che v. Pechmann pure consiglia, per lavorare con maggiore quantità di sostanza, cioè il bicromato potassico in acido acetico. dappoichè alterava profondamente il prodotto della reazione.

Ricristallizzati gli aghi lucenti dall'alcool, essi mantennero immutato il loro punto di fusione, e diedero all'analisi identico risultato, comunque fossero stati ottenuti, dal prodotto fusibile a 165° (I), o da quello fusibile a 199° (II).

I) Sostanza gr. 0,1122; N = cmc. 22.1 a 19° e a 752 mm.

II) Sostanza gr. 0.1563; N = cmc. 30.1 a 17° e a 758 mm.

Calcolato per $C_5H_2O(NOH)(N.N.C_6H_5)_2$: N % 21,94.

Trovato: N % 22,39: 22,31.

Composto osotriazolico. — Ancora più facile è la trasformazione suaccennata, delle due idrazo-ossime nel composto oso-triazolico di disidratazione. Ambedue le idrazo-ossime, mantenute per qualche tempo a temperatura superiore al loro punto di fusione, p. es. a 210° eliminano una molecola d'acqua e forniscono un prodotto, che, dopo due cristallizzazioni da molto benzolo, forma aghi bianchi, identicamente fusibili a 242°.

Per lo studio ulteriore questo prodotto, venne preparato da me in quantità più rilevante, ma nel far ciò mi servii di materiale grezzo (40 gr.) trascurando la faticosa separazione delle

due idrazoossime isomere l'una dall'altra. Il loro miscuglio, precipitato, come sopra si disse, versando in acqua la soluzione acetica, fu lavato ripetute volte con alcool freddo, e cristallizzato, indi, da molto alcool, e, successivamente, da molto xilolo Ottenni così degli aghi gialli, sottilissimi, con punto di fusione intermedio fra 165° e 199°, sito, cioè, intorno a 185°. Questa sostanza venne mantenuta per la durata di un'ora, alla temperatura di 210° (in bagno di acido solforico), ed il prodotto di disidratazione fu cristallizzato, come nelle prove sulle due idrazo-ossime separate, due volte dal benzolo, per il che si ottennero anche in questo caso, gli identici aghi bianchi di prima, fusibili a 242°.

Sostanza gr. 0.2221 : CO_2 gr 0.5469 ; H_2O gr· 0.0900.

» » 0 0965 : N = cmc. 19.7 a 21° e a 764 mm.

Calcolato per $C_{17}H_{13}N_5O$: C % 67.32 : H % 4 29 : N % 23 10.

Trovato : C % 67.15 ; H % 4.50 ; N % 23.36.

I vari tentativi per passare da questa sostanza ad un acido N . fenil-osotriazol-carbonico o all'N . fenil-osotriazolo stesso di v Pechmann, per distruzione del nucleo pironico, con permanganato potassico, furono infruttuosi; epperò non mi dilungo nella loro descrizione. Accennerò solo, che, operando in soluzione alcalina [1] e prolungando, anche per due settimane, il riscaldamento del reattivo con la sostanza, questa rimase in massima parte inalterata, tanto da potersi riottenere quasi integralmente; e operando, invece, a freddo in soluzione acida [2], finchè il permanganato non veniva più ridotto, non fu possibile ricavare nè la sostanza primitiva, nè alcun altro prodotto di natura triazolica acido o basico, giacchè, a quanto pare, si verifica una demolizione ancora più profonda.

Chinossalina. — Come indicai al § 2, la reazione con l'o.fenilendiammina, da me applicata all'isonitroso-derivato dell'acido pirومeconico, fa esatto riscontro, per il suo risultato, a quella precedentemente descritta con fenilidrazina, essendo io, infatti, riuscito con essa a identificare in quel prodotto, e in modo anche più facile, la presenza di due carbonili contigui in posizione 3.4. Il prodotto che si ottiene dalla reazione in parola ha tutti i caratteri di chin-

(1) Cfr. v. Pechmann, Berichte *21*, 2760 (1888) e Annalen *262*, 202.

(2) Cfr. Andreocci, R. A. L. 8, 459 (1891), Berichte *25*, 429 (1892), nonchè Pellizzari, Gazzetta *32*, 202, (1902).

ossalina, e si riconosce come tale già dall'aspetto, per il suo colorito giallo citrino, per la sua scarsa solubilità in acqua, e per il fatto non meno caratteristico, che, stabile a temperatura relativamente elevata, sublima con grande facilità, senza prima fondere.

Per la preparazione di questa chinossaliua ho trovato opportuno, dopo un'esperienza preliminare, mettere in reazione un eccesso di o.fenilendiammina (2 mol. invece che 1), giacchè, diversamente, almeno operandosi a freddo, altro non si consegue, a quanto pare, se non la separazione del derivato isonitroso $C_5H_3NO_4$ dall'acido piromeconico che vi è addizionato nel prodotto di partenza [1].

A una soluzione acetica di gr. 3,7 di cloridrato di o.fenilendiammina (2 mol.) si aggiunge la quantità equivalente (gr. 1,67) di acetato sodico sciolta anch'essa in acido acetico glaciale, e nel liquido risultante, filtrato alla pompa dal cloruro sodico, s'introducono, a piccole porzioni per volta, gr. 2,5 del composto doppio [$C_5H_3NO_4+C_5H_3O_2.OH$]. Dopo alcune ore di riposo, il liquido, fattosi nel frattempo di colore rosso-bruno intenso, si versa in molta acqua, e la nuova soluzione si lascia dimorare all'aria in un'ampia capsula piatta, per il che, dopo riposo di alcuni giorni, la maggior parte del prodotto di reazione si separa in forma di massa gialla voluminosa, soffice. Si filtra allora alla pompa, si lava e si dissecca nel vuoto sopra acido solforico. La depurazione di questa sostanza si consegue, nel modo migliore, sottoponendo il prodotto già seccato alla sublimazione, ed operando in rapida corrente di anidride carbonica, allo scopo di rimuovere più che possibile, i vapori dalla sostanza solida, e impedire che essi si condensino in immediata vicinanza del residuo. In tal modo si ottengono esili cristallini splendenti, leggeri, di un bel colore giallo-citrino.

All'analisi:

Sostanza gr. 0.1549; CO_2 gr. 0.3540, H_2O gr. 0,0498
» » 0,0767; N=cmc. 13,1 a 14° e a 763 mm.

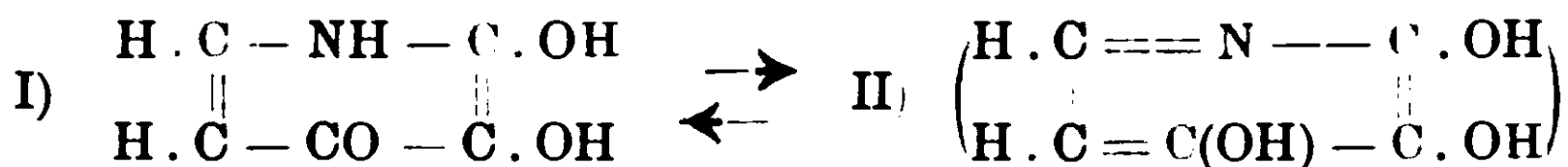
(1) Ciò, almeno, sarebbe indicato da una determinazione di azoto eseguita sul prodotto ottenuto facendo reagire, a temperatura ordinaria, 1 mol. di o.fenilendiammina (cloridrato) e 1 di acetato sodico, in soluzione acetica, sopra 1 di acido nitroso-dipiromeconico, e versando poscia in acqua. Sostanza grammi 0,0952; N=cmc. 8,1 a 13° e 772 mm.
Calcolato per $C_5H_3O_4N$: N % 9,90; Trovato: N % 10,21.

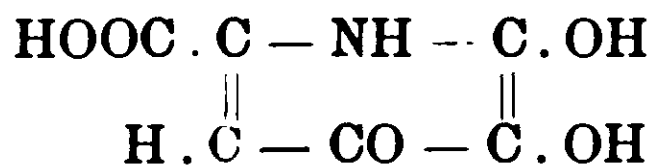
	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_7O_2N_3$
C %	62,32	61.97
H %	3,50	3,28
N %	20,17	19.71

La chinossalina in discorso dà con acido solforico una colorazione verde. La presenza del gruppo ossimmidico è poi chiaramente riconoscibile dal fatto. che ia sostanza si scioglie facilmente negli alcali caustici (diluiti), e dalla soluzione alcalina, gialla, riprecipita inalterata, per semplice soprassaturazione con anidride carbonica, alla stessa guisa degli altri isonitroso-derivati.

II. — Sull'acido piromecazonico di Ost (Diossi-piridone) (collaborazione del dott. A. Tamburello).

Come fu indicato al § 3, la struttura di questa sostanza quale α.β.diossi-γ-piridone (o anche di α.β.γ.triossi-piridina)

$$\text{I)}\quad \begin{matrix} H.C - NH - C.OH \\ \| \qquad\qquad \| \\ H.C - CO - C.OH \end{matrix} \quad \rightleftarrows \quad \text{II)}\quad \left(\begin{matrix} H.C = N - C.OH \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ H.C = C(OH) - C.OH \end{matrix}\right)$$

già risultava a uno di noi come conseguenza immediata della struttura che Peratoner e Castellana (1) dimostrarono per l'acido ossicomenico di Reibstein (2). la struttura, cioè, di acido α.β. diossi-γ. piron-α'.carbonico. Difatti, all'acido ossi-comenammico di Reibstein (« acido piromecazonico carbossilato » di Ost), ottenuto dall'acido ossicomenico per semplice azione di ammoniaca (3). va, com'è ovvio, attribuita la corrispondente struttura di acido α.β.diossi-γ.piridon-α'.carbonico :

$$\begin{matrix} HOOC.C - NH - C.OH \\ \| \qquad\qquad \| \\ H.C - CO - C.OH \end{matrix}$$

dal quale. per eliminazione di anidride carbonica, si deve appunto passare a un'ossi-piridina della costituzione sopra indicata (I).

In questa Nota riassumeremo dunque brevemente la ricerca da noi eseguita sul detto acido piromecazonico, e su qualche suo de-

(1) Gazzetta *36*, I, 21 (1906).
(2) Journ. f. prakt. Ch. *24*. 286 (1881).
(3) L. c. pag. 290.

rivato, in quanto che essa reca le prove sperimentali della struttura attribuitagli da Peratoner.

L'acido piromecazonico fu da noi preparato secondo le indicazioni di Ost [1], e cioè, trattando anzitutto con anidride solforosa l'acido nitroso-dipiromeconico sospeso in pochissima acqua, eliminando con cloroformio (in apparecchio a ricadere) dal prodotto di questa reazione l'acido piromeconico di addizione, e riducendo infine, con acido jodidrico, il residuo insolubile in cloroformio, costituito dall'« acido ossi-piromecazonico » di Ost. Durante questo procedimento noi potemmo riconfermare in ogni dettaglio le osservazioni di Ost; solo trovammo opportuno di limitare l'acqua in modo da fare col nitrosocorpo una densa poltiglia e di far seguire al trattamento con acido solforoso una rapida corrente di anidride carbonica attraverso il liquido, divenuto limpido e scorrevole. Con questo piccolo artificio il composto di addizione (acido ossipiromecazonico + acido piromeconico) si separa molto tempo prima che non dalla soluzione satura di SO_2, e talvolta già dopo 1 ora. Esso inoltre resta quasi incolore, specie quando la soluzione si è lasciata a svaporare nel vuoto su potassa.

Anche il *derivato biacetilico* dell'acido piromecazonico fu da noi preparato secondo Ost [2], e, cristallizzato dall'alcool assoluto, fondeva esattamente alla temperatura indicata 153-155°.

Eteri metilici del bi-acetil-derivato. — Abbiamo appunto iniziato la nostra ricerca con questo prodotto, mirando a dimostrare innanzi tutto la presenza di quell'atomo d'idrogeno, che, pure possedendo natura acida, non si lascia sostituire dall'acetile. E su questo riguardo i risultati da noi avuti non potevano essere più significanti. Avendo studiato la reazione di quella sostanza rispetto al diazometano, abbiamo trovato che il contegno di essa è esattamente quello che lascia prevedere la struttura attribuitagli di γ-piridone: infatti, a somiglianza del γ-piridone, sperimentato poco prima da Peratoner e Azzarello [3], esso fornì, all'eterificazione con diazometano, un prodotto che era costituito da un miscuglio di N-etere e di O-etere.

(1) Journ. f. prakt. Ch. *19*, 195-198; *17*; 258.
(2) Journ. f. prakt. Ch. *27*, 259 (1883).
(3) R. A. L. *15*, 1, 139 (1906); cfr. anche H. Meyer, Monatshefte *26*, 1314.

L'eterificazione eseguita, come al solito, in soluzione di etere assoluto, procedette assai vivacemente, con notevole sviluppo d'azoto; dopo eliminazione dell'etere rimase però una sostanza di aspetto vetroso, o resinoso, quasi incolora, che non potè essere ottenuta cristallina da nessun solvente. Noi quindi, senza depurarla, la raschiammo e la saggiamo dapprima nell'apparecchio di Zeisel constatando appunto in essa la presenza di ossimetile; successivamente il residuo di questa reazione con tutto l'eccesso di acido jodidrico, venne sperimentato col metodo ed apparecchio di Herzig e Meyer, mostrando che nella sostanza dovevasi contenere altresì azo-metile in quantità non molto differente da quella dell'ossimetile precedentemente verificata. Tuttavia la somma dei metili rinvenuta non raggiungeva la percentuale totale calcolata, il che del resto è ovvio a spiegarsi, data la necessità di impiegare per l'analisi un prodotto non puro nè depurabile.

Questo comportamento da noi riscontrato sull'etere biacetilico dell'acido piromecazonico, mentre da sè solo indica già la presenza di due gruppi NH e CO che stanno fra loro in relazione di desmotropia, d'altro canto, raffrontato al contegno dell'α-e del γ-piridone verso lo stesso diazometano, fa subito concludere per la posizione *para* dei gruppi NH e CO, inquantochè l'α-piridone, eterificato con diazometano, fornì a v. Pechmann ([1]), e più recentemente anche a H. Meyer ([2]), soltanto l'etere all'ossigeno, l'α-metossi-piridina.

Del resto anche la refrattarietà del composto in parola all'acetilazione ([3]) poteva già suggerire per i gruppi NH e CO il medesimo rapporto *para* riscontrato nel contegno della sostanza verso il diazometano; ed invero è un fatto ben noto la difficoltà che oppongono i γ-piridoni all'acetilazione ([4]); basterà solo ricordare che Lieben ([5]) tentò invano di avere dal γ-piridone un acetil-derivato.

Chinone. Eteri alchilici. — A questo contegno del derivato biacetilico dell'acido piromecazonico fa anche riscontro il comportamento, da noi esaminato, del « piromecazone » di Ost, il chinone

([1]) Berichte *28*, 1624 (1895).
([2]) Monatshefte *26*, 1312 (1905).
([3]) cfr. Ost, l. c. *29*, 58 (1884).
([4]) H. Meyer, l. c. pag. 1308.
([5]) cfr. Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch d. org. Ch. von Brühl 5. Theil, 154 (1899).

rosso, che si ottiene tanto facilmente dall'acido piromecazonico, per ossidazione con acido nitrico fumante [1]. Anch'esso si comporta rispetto al diazometano in modo simile, fornendo un prodotto nel quale è contenuta soltanto la metà dell'ossimetile che si calcola per il puro etere O. metilico L' eterificazione con diazometano venne da noi applicata tanto al chinone libero (rosso) quanto anche al suo prodotto di addizione (incoloro) con l'alcool etilico, che si forma nella cristallizzazione di quello (ottenuto in seno ad etere assoluto) dall'alcool. Nel caso del chinone libero potemmo osservare solo una maggiore vivacità di reazione, ma il prodotto finale era in entrambi i casi il medesimo, un olio giallognolo, che alla determinazione di ossimetile, secondo Zeisel, ci fornì identico risultato:

I. Gr. 0.0627 dell'etere, ottenuto dal composto di addizione del chinone, fornirono gr. 0.0557 di Ag J. pari a gr. 0.00735 di $O.CH_3$.

II. Gr. 0,2110 dell'etere, ottenuto direttamente dal chinone, fornirono gr. 0.1864 di Ag J pari a gr. 0,02458 di $O.CH_3$.

	Trovato		Calcolato pes $C_5H_2O_2N(OCH_3)$
	I	II	
$-O.CH_3$ %	11,7	11 4	22.30

Divergente da questo è il risultato da noi avuto nell'eterificazione del chinone, e del suo composto con l'alcool, mediante diazoetano, avendo infatti riscontrato nei prodotti di eterificazione quasi la quantità teoretica di ossi-etile. In entrambi i casi ottenemmo, dopo eliminazione del solvente (etere), un olio giallognolo, che, alla pressione di 40 mm., distillava indecomposto fra 103-107°, e che, alla determinazione di ossietile, col metodo di Zeisel, ci fornì, comunque fosse stato ottenuto, dal composto del chinone con l'alcool (I), o dal chinone puro (II), risultato pressochè eguale:

I. Gr. 0.1049 di sostanza fornirono gr. 0,1490 di AgJ, pari a gr. 0.02855 di $-O.C_2H_5$.

II. Gr. 0,1112 di sostanza fornirono gr. 0.1626 di AgJ, pari a gr. 0.03113 di $-O.C_2H_5$.

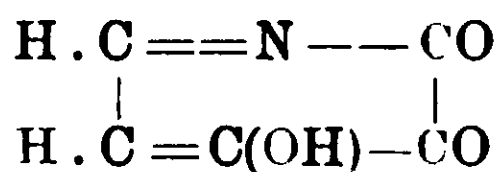
	Trovato		Calcolato per $C_5H_3O_2N(O.C_2H_5)$
	I	II	
$-O.C_2H_5$ %	27,20	28,00	29.22

[1] l. c. *23*, 442 *27*, 260 (1881-83).

Questa divergenza dal risultato avuto col diazometano è tuttavia da imputarsi. a parer nostro, soltanto al noto fatto che nell'eterificazione di sostanze desmotrope contenenti i gruppi CO e NH, con *diazo-etano*, si ottengono di preferenza, se pure non esclusivamente, gli eteri della forma enolica; e così, p. es., mentre nell'eterificazione del γ-piridone con diazometano, si formano, O. etere ed N. etere, con prevalenza di quest'ultimo, nell'eterificazione della stessa sostanza con diazo-etano, Peratoner e Azzarello (l. c.) ebbero a constatare che, nel prodotto di reazione, l'N. etere costituiva appena $^1/_8$ dell'O. etere.

Per ciò che riguarda infine la posizione *orto*, che, secondo Peratoner, assumono i due ossidrili acetilabili nell'acido piromecazonico, essa venne da noi sperimentalmente confermata, dimostrando la medesima posizione per i due gruppi carbonilici che si formano a loro spese, nell'ossidazione dell'acido piromecazonico in piromecazone.

Questa sostanza che per le sue proprietà e per la sua stessa sintesi venne riconosciuta già da Ost come composto di natura chinonica («chinonartig»). secondo le nostre esperienze, deve appunto considerarsi come orto-chinone, della struttura:

$$
\begin{array}{l}
H.C{=\!=}N{-\!-}CO \\
\quad\;\, | \qquad\qquad\;\; | \\
H.C{=}C(OH){-}CO
\end{array}
$$

Reazione cromatica — Innanzi tutto potemmo osservare, che esso, in soluzione alcoolica calda (anche molto diluita), dà la reazione cromatica scoperta da Bamberger [1] in parecchi o. dichetoni; facendovi, cioè, cadere cautamente una goccia di potassa, si produce nella zona di contatto dei due liquidi una colorazione rosso-violetta, del tutto analoga a quella che si osserva p. es. col benzile o col fenantren-chinone.

Chinossalina — Oltre a ciò, in armonia con la superiore formula di struttura, noi abbiamo ottenuto dal composto in discorso un prodotto di condensazione con l'o. fenilendiammina, una chinossalina, la quale, indifferente alla fenilidrazina (assenza di gruppo CO), fornisce, invece, con anidride acetica un acetil-derivato.

Per la preparazione di questa chinossalina, a una soluzione

(1) Berichte, *18*, 865, 1932 (1885).

alcoolica del chinone (ottenuto secondo Ost) aggiungemmo, a temperatura ordinaria, eccesso di cloridrato di o. fenilendiammina (2 mol. invece che 1) sciolto in poca acqua, e lasciammo in riposo alcune ore. Dal liquido, tosto divenuto intensamente giallo (1). si separarono allora, poco a poco, finissimi e soffici aghi fra loro variamente intrecciati, di colore giallo-canario. Senz'altra depurazione che un ripetuto lavaggio con alcool freddo, la sostanza così ottenuta venne analizzata (previo essicamento nel vuoto sopra acido solforico), e fornì i risultati richiesti dalla teoria.

Sostanza gr. 0,1404; CO_2 gr. 0,3448, H_2O gr. 0,0508.

Sostanza gr. 0,1049; N = cmc. 18.5 a 14° e a 773 mm.

Calcolato per $C_{11}H_7ON_3$: C % 67,00; H % 3,55; N % 21,32.

Trovato: C % 66,97; H % 4,01; N % 21,11.

Come molte chinossaline, anche questa da noi ottenuta è contradistinta dal fatto che, a temperatura elevata, sublima senza prima fondere. Oltre a ciò è anche caratteristica la colorazione verde che si produce nel contatto con acido solforico concentrato, e che diviene aranciata se si diluisce un po' con acqua.

Acetilderivato della chinossalina — Avendo messo insieme questa chinossalina con soluzione acetica di fenilidrazina, in varie condizioni, non ci fu possibile farla entrare in reazione; riuscimmo invece, come si disse, ad ottenere da essa un acetil-derivato prolungando per cinque ore l'ebollizione con anidride acetica. L'acetilderivato si separò, per il solo raffreddamento del liquido, come sostanza cristallina gialla, molto simile nell'aspetto alla chinossalina primitiva, a differenza della quale fondeva, tuttavia, prima di sublimare.

Cristallizza bene dall'alcool, ma bisogna evitare di riscaldare a lungo, giacchè altrimenti si verifica in parte saponificazione. Cristallizza anche dal benzolo, e forma, come nel caso precedente, finissimi aghi un po' splendenti, di color giallo-verdognolo.

Sostanza (dal benzolo) gr. 0,1510; CO_2 gr. 0,3602, H_2O gr. 0,0603.

Sostanza (dall'alcool) gr. 0,0850; N = cmc. 13 a 16° e a 766 mm.

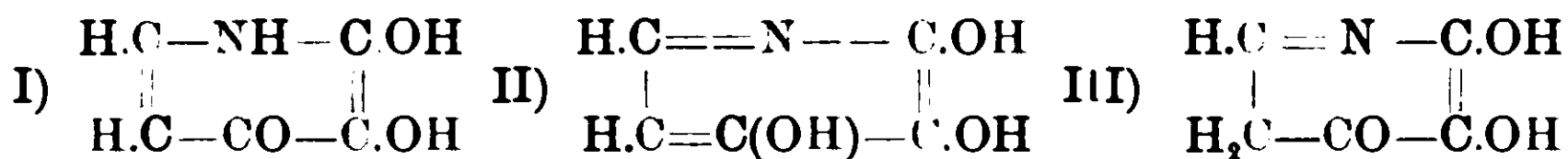
Calcolato per $C_{13}H_9O_2N_3$: C % 65,27; H % 3,80; N % 17,54.

Trovato: C % 65,05; H % 4,30; N % 18,09.

(1) La soluzione alcoolica del chinone è incolora, contenendo il composto di addizione con l'alcool, che è appunto incoloro.

* * *

Da ultimo aggiungeremo, che, secondo esperienze da noi appositamente istituite, l'acido piromecazonico di Ost è indifferente rispetto al nitrito di etile, anche se si ponga in presenza dell'etilato sodico. Per conseguenza deve escludersi nell'acido in parola la presenza di un gruppo chetometilenico; epperò ,fra le formule II e HI. che sono ambedue desmotrope di I,

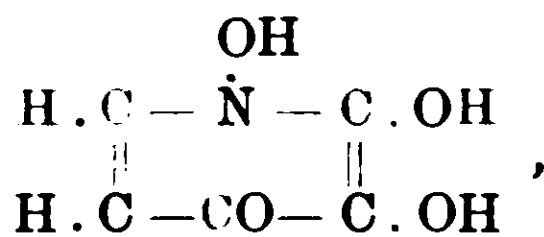
I) H.C—NH—C.OH / H.C—CO—C.OH II) H.C==N—— C.OH / H.C=C(OH)—C.OH III) H.C = N —C.OH / H_2C—CO—C.OH

la III è evidentemente da scartarsi.

Abbiamo voluto convincerci sperimentalmente di ciò, poichè tale formula, per quanto con riserva, era stata proposta da Peratoner alcun tempo fa ([1]), prima che avessimo, cioè, studiato il contegno dell'etere biacetilico rispetto al diazometano. Una struttura analoga resta poi esclusa anche per il composto chinonico rosso, inquantochè questa sostanza ci risultò pur essa indifferente al nitrito d'etile.

III. — Sull'acido ossi-piromecazonico di Ost.

(*N.ossi-diossi-piridone*).

A proposito di quest'acido, il quale, per le ragioni esposte al § 5, è da considerarsi come N.ossi-α.β.diossi-γ-piridone:

OH
H.C — N — C.OH
H.C —CO— C.OH ,

mi rimane solo da riferire i dati analitici relativi ad alcuni suoi derivati, da me ottenuti.

L'acido ossipiromecazonico fu preparato dall'acido nitroso-dipiromeconico, secondo l'indicazione data da Ost ([2]), e tenendo altresì conto dell'osservazione fatta a questo proposito da Peratoner e Tamburello (cfr. la Nota precedente). L'acido piromeconico di ad-

([1]) R. A. L. *11*, II, 332 (1902).
([2]) Journ. f. prakt. Ch. *19*. 195-8 (1879).

dizione venne rimosso, egualmente, con cloroformio in un apparecchio d'estrazione. Usando le precauzioni precedentemente indicate, l'acido si ottiene quasi incolore per semplice cristallizzazione dall'acqua, senza l'aiuto di carbone animale, il quale, se contiene anche solamente traccie di ferro, colora il prodotto sempre più o meno intensamente.

Aggiungendo alla soluzione acquosa, satura dell'acido, con precauzione, a gocce, cloruro ferrico, anche questo in soluzione acquosa, si ha dapprima un'intensa colorazione rossa, e, successivamente, si precipita un sale rosso. Questo sale, cautamente lavato alla pompa con poca acqua (in cui è solubile), e seccato all'aria, mostrò all'analisi un contenuto di ferro corrispondente alla formula

$$Fe(C_5H_4NO_4)_3 + 3\ aq.$$

Sostanza gr. 0,9420; Fe_2O_3 gr. 0.1480 = gr. 0,1036 di Fe.

Calcolato per la superiore formula; Fe % 11,5; Trovato Fe % 11,0

La formazione di questo sale *rosso* dell'acido ossipiromecazonico dipende dunque solo da *uno* dei suoi ossidrili, e questo dev'essere appunto quello legato all'azoto, dappoichè i 2 ossidrili in α e in β, devono evidentemente presiedere, come nel prodotto di riduzione (acido piromecazonico), alla formazione del sale azzurro.

Per ebollizione con eccesso di anidride acetica, l'acido ossipiromecazonico viene trasformato in un *etere triacetilico*; questo si isola, distillando l'eccesso di anidride a pressione ridotta, ed aggiungendo al residuo bruno, di aspetto vetroso, e fortemente aderente al fondo del pallone, piccola quantità di alcool assoluto, in cui il residuo si discioglie per riscaldamento. Lasciando indi raffreddare col riposo si depongono in seno alla piccola quantità di solvente, minuti cristalli mammellari, incolori, costituiti da aggregati compatti di aghi finissimi. Lavati ripetutamente con piccola quantità di alcool, in cui pure una buona parte di essi si scioglie, fondono allo stato secco, a 123-124°.

Sostanza gr. 0,2895; CO_2 gr. 0.5184, H_2O gr. 0,1202.

Calcolato per $C_5H_2O_4N(CO\cdot CH_3)_3$: C % 49,07, H % 4,09.

Trovato: C % 48,83, H % 4,61.

Analogamente, per ebollizione con eccesso di cloruro di benzoile, si ottiene un *etere tribenzoilico*; anche questo si isola distillando a pressione ridotta la massima parte del reattivo; si aggiunge

poi benzolo che precipita il prodotto della reazione dapprima sotto forma resinosa; ma continuando a lavare con benzolo e strofinando fortemente con bacchetta la sostanza appiccaticcia, essa si rapprende in solido. e può cristallizzarsi allora con cautela dall'alcool assoluto, evitando riscaldamento prolungato. Si ottengono begli aghi lucenti, incolori, fusibili a 162-163°.

Sostanza gr. 0,2244; CO_2 gr. 0.5629. H_2O gr. 0,0904.

Sostanza gr. 0,5256; N = cmc. 15,5 a 15° e a 766 mm.

Calc. per $C_5H_2O_4N(CO.C_6H_5)_3$: C %, 68,57, H % 3,74, N % 3,08.

Trovato: C %, 68,41, H % 4,47, N % 3.48.

Entrambi gli acil-derivati vengono facilmente saponificati se si prolunga la loro ebollizione con alcool, e ridanno la sostanza acida primitiva. riconoscibile dalle sue reazioni cromatiche.

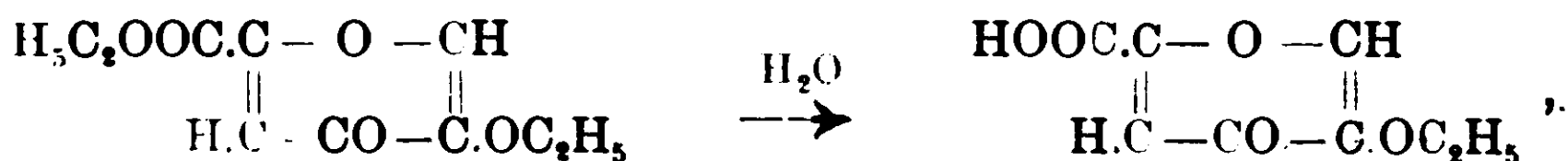
Svariati tentativi di ossidazione dell'acido ossipiromecazonico, istituiti nell'intento di giungere ad un chinone. a somiglianza di quanto si verifica per l'acido piromecazonico, non condussero ad alcunchè di concreto. Come già Ost aveva osservato. l'ossi-derivato mostra, di fronte agli ossidanti, anche i più blandi. una grande instabilità venendone rapidamente demolito.

IV — Azione dell'idrossilammina sugli eteri dell'acido comenico. Sintesi di N-ossi-piridoni.

(Collaborazione del dott. A. TAMBURELLO).

Al § 6 sono state già esposte. estesamente, le considerazioni che c'indussero a studiare questa reazione, e per ciò nella presente Nota ci limiteremo solo a descrivere le nostre esperienze.

1. *Idrossilammina e acido etil-comenico.* — L'acido etil-comenico fu da noi preparato secondo l'indicazione di Oliveri-Tortorici [1], per saponificazione parziale dell'etere dietilico con acqua bollente:

$$\begin{array}{l} H_5C_2OOC.C - O - CH \\ \quad\; \| \qquad\qquad \| \\ \quad H.C - CO - C.OC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{l} HOOC.C - O - CH \\ \quad\; \| \qquad\qquad \| \\ \quad H.C - CO - C.OC_2H_5 \end{array},$$

e, dopo cristallizzazione dall'acqua, con aggiunta di carbone animale, fondeva esattamente a 239-240° [2].

[1] Gazzetta 30, II (1900).

[2] Cfr. anche Mennel, Journ. f. prakt. Ch. 26, 458 (1882).

Per la reazione con l'idrossilammina, dopo alcuni saggi preliminari, trovammo opportuno impiegare un eccesso di idrossilammina (2 molecole invece che 1) e riscaldare per due ore a bagno maria, operando, indifferentemente, in soluzione acquoso-alcoolica o in soluzione solamente acquosa. In entrambi i casi la soluzione di idrossilammina libera era ottenuta nel consueto modo, mescolando quantità equivalenti di cloridrato d'idrossilammina e di carbonato sodico in soluzione acquosa concentrata. Operando nel modo indicato, tosto si produce, nella mescolanza dell'acido etilcomenico con l'idrossilammina, una lieve colorazione aranciata, ma, insistendo nel riscaldamento, questa finisce per sparire, cosicchè il prodotto che si separa in ultimo, per raffreddamento, forma una massa cristallina (voluminosa) bianca. Questa è costituita da un miscuglio della sostanza primitiva con il prodotto di reazione; cristallizzando un paio di volte dall'acetone, rimane indietro l'acido etilcomenico inalterato, mentre cristallizza puro il prodotto azotato di reazione; questo, disseccato a 120°, fonde nettamente a 174-175° e nella fusione svolge in pari tempo anidride carbonica.

Sostanza gr. 0.2009; CO_2 gr. 0.3515, H_2O gr. 0,0921.

Sostanza gr. 0.1907; N = cc. 11,2 a 15° e 762 mm.

Calcolato per $C_8H_9O_5N$: C % 48,24; H % 4.52; N % 7.00.

Trovato C % 47,74; H % 5.09; N % 6,79.

Come si vede, la composizione del prodotto così ottenuto corrisponde a quella dell'acido etil-comenico di partenza, in cui un atomo di ossigeno sia stato sostituito con un residuo ossimmidico. Che l'atomo di ossigeno sostituito è quello anidridico del composto pironico, sarà mostrato più avanti; qui vogliamo innanzi tutto rilevare, che il prodotto azotato in discorso contiene intatto il carbossile della sostanza di partenza e contiene inoltre un ossidrile — senza dubbio introdotto con l'idrossilammina e per ciò legato all'azoto — subito riconoscibile dal fatto, che la sostanza dà con cloruro ferrico una colorazione rossa tendente al bruno. Tanto il carbossile, quanto l'ossidrile all'azoto si possono con facilità identificare, eterificandoli, successivamente, con alcool etilico e con anidride acetica.

Etere etilico. — L'acido cristallizzato due volte dall'acetone, fusibile a 174-175°, fu sospeso in alcool assoluto e sottoposto alla

azione di una energica corrente di acido cloridrico secco. Ben tosto passò in soluzione, ed allora, avendo distillato l'alcool, potemmo subito avere il prodotto di eterificazione sotto forma di massa cristallina. Dopo conveniente soggiorno nel vuoto su acido solforico e calce sodata, questa massa venne cristallizzata ripetute volte dall'acqua, per il che si ottennero finissimi aghi bianchi, dal punto di fusiono (senza decomposizione) 156°. Questo nuovo prodotto in soluzione acquosa non arrossa il tornasole, come la sostanza primitiva, ma, a somiglianza di questa, si colora egualmente con cloruro ferrico in rosso tendente al bruno.

Sostanza gr. 0,2238; CO_2 gr. 0,4340, H_2O gr. 0,1162.

Calc. per $C_5H_2O(OC_2H_5)(COOC_2H_5)(NOH)$: C 0/0 52,86; H °/0 5,72

Trovato: » 52,92; » 5,79

Acetil-derivato — Riscaldando il suddetto etere con eccesso di anidride acetica, anche a bagnomaria, facilmente si consegue l'acetilazione. Dopo due oro di riscaldamento si distilla a pressione ridotta l'eccesso di anidride acetica, ed il residuo, dopo lungo soggiorno nel vuoto su acido solforico e calce sodata, si cristallizza dall'etere di petrolio. Si ottengono così fini aghi bianchi, aggruppati a rosette, dal punto di fusione 81–82°. La loro soluzione acquoso–alcoolica non dà reazione con cloruro ferrico.

Sostanza gr. 0,1652; CO_2 gr. 3264, H_2O gr. 0,0888.

Calc. $C_5H_2O(OC_2H_5)(COOC_2H_5)(NO.CO.CH_3)$: C °/0 53,53; H °/0 5,57

Trovato: » 53,82; » 5,97

2. *Idrossilammina e comenato dietilico* — Abbiamo voluto provare anche questa reazione, poichè il prodotto di essa doveva, evidentemente, risultare identico alla sostanza fusibile a 156°, da noi ottenuta eterificando l'acido $C_8H_9O_5N$ (N-ossi.β.etossil-γ.piridon-α'.carbonico).

Anche in questo caso abbiamo operato in soluzione acquoso-alcoolica, ma non si dimostrò necessario impiegare eccesso d'idrossilammina, nè riscaldare così a lungo come nel caso dell'acido etil-comenico.

Il comenato dietilico, ottenuto anch'esso secondo le indicazioni di Oliveri-Tortorici ([1]), venne sciolto in poco alcool, ed aggiunto

([1]) Gazzetta *30*, II (1900). Per la preparazione di quantità rilevanti di comenato dietilico abbiamo seguito un metodo anche più rapido, comunicatoci privatamente dallo stesso Autore. L'etere monoetilico viene sciolto nella quan-

della quantità equivalente di idrossilaramina libera in soluzione acquosa. Si produsse con ciò una notevole effervescenza ([1]), cessata la quale, il liquido acquoso aleoolico venne riscaldato a bagnomaria per mezz'ora circa. Dopo raffreddamento si separò abbondantemente una sostanza bianca, cristallina; questa venne lavata parecchie volte alla pompa con poca acqua fredda, e, cristallizzata poscia dall'acqua, fornì dei fini aghi bianchi. del tutto identici nell'aspetto, nel contegno verso il cloruro ferrico e nel punto di fusione all'etere precedentemente descritto, fusibile a 156°.

Anche in questo etere azotato, come nel comenato dietilico di partenza, il gruppo etilico sostituito nel carbossile è facilmente saponificabile, epperò dai detto etere potemmo passare all'acido carbossilico corrispondente, fusibile a 174-175°, per semplice cristallizzazione dall'acetone (acquoso).

Sostanza gr. 0,1858: CO_2 gr. 0,3251, H_2O gr. 0,0900

Sostanza gr. 0,1454; N = cmc. 8,6 a 17° e a 759 mm.

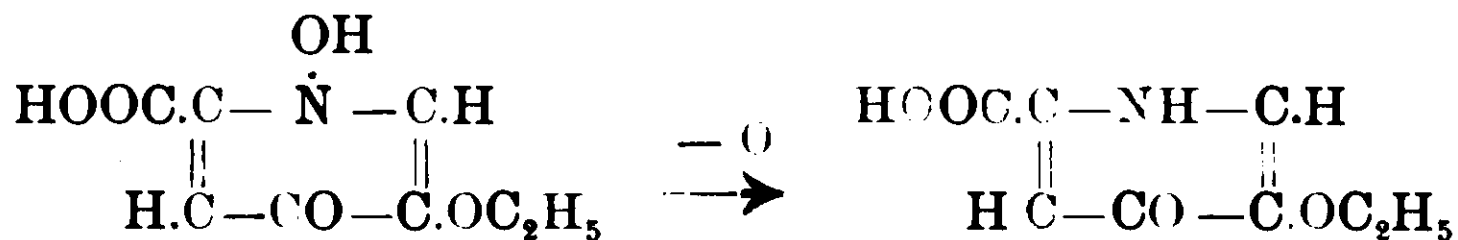
Sostanza gr. 0,1888; AgJ gr. 0,2196 = gr. 0,0421 di $-O.C_2H_5$

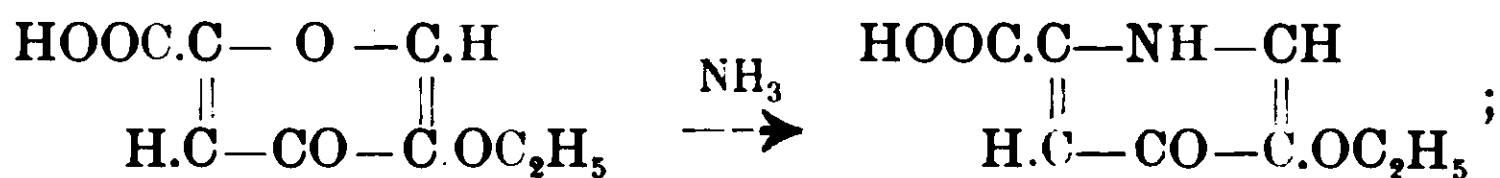
	Trovato	Calcolato per $C_5H_2O(OC_2H_5)$ (COOH) (NOH)
C %	47,80	48,24
H %	4,89	4,52
N %	6,85	7.00
$O.C_2H_5$ %	22,29	22.61

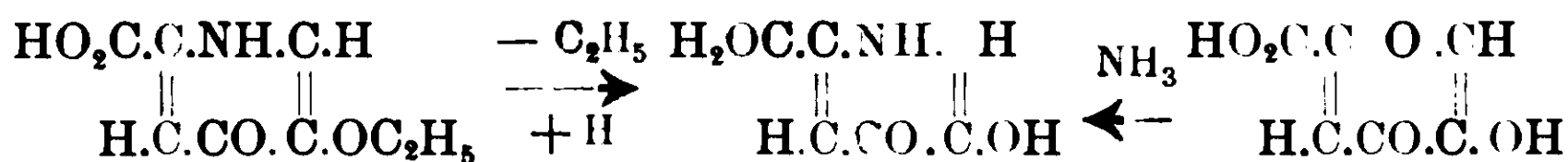
tità calcolata di ammoniaca molto diluita ed aggiunto della quantità equivalente di nitrato d'argento in soluzione concentrata. Tosto si precipita il sale d'argento giallo-chiaro dell'etere monoetilico, e questo viene, senz'altro, dibattuto energicamente con eccesso di joduro di etile. Nel resto si procede poi come nel l. c.

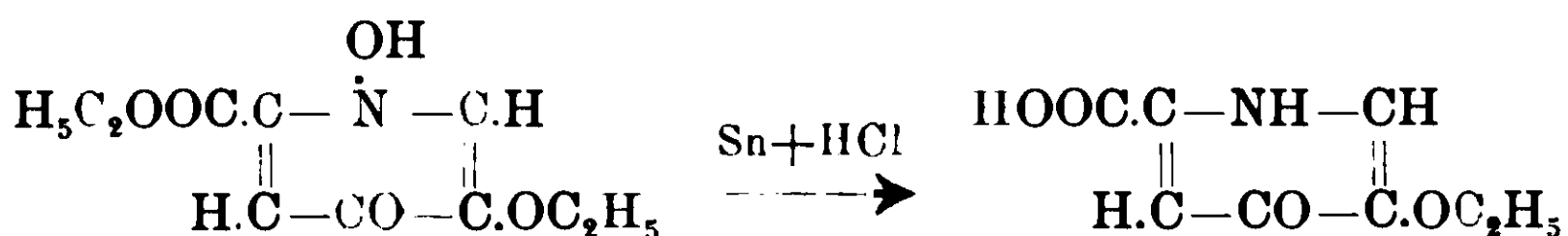
([1]) Fra i gas che si svolgono in queste condizioni, compare costantemente, ed in quantità notevole, l'*acido cianidrico*, che potemmo infatti in vario modo identificare. La formazione di questo prodotto allude indubbiamente a reazioni idrolitiche che si verificano in corrispondenza dell'ossigeno anidridico del composto pironico, ed una conferma di questa ipotesi la si può infatti trovare in ciò, che dall'azione energica dell'idrossilammina, condotta, cioè, senza le cautele sopraindicate, non si ricava affatto il corpo azotato sopradescritto, fusibile a 156°, si ha invece una demolizione profonda del composto pironico. la quale si manifesta altresì con formazione di resine e con sviluppo gassoso. Da ultimo, rileveremo ancora, che un analoga formazione di acido cianidrico fu anche osservata da Ost (Journ. f. prakt. Ch. *19*, 85, 189, 1879) e da Reibstein (ibid. *24*, 278, 1881), nell'azione dell'acido nitrico e dell'acido nitroso, rispettivamente sull'acido piromeconico e sull'acido comenico.

La struttura di N-ossi-piridone da noi attribuita al prodotto ottenuto dall'acido etil-comenico (e a quello ottenuto dal comenato bietilico), risulta in modo indiscutibile dal fatto (già accennato al § 6), che tale prodotto, alla riduzione con stagno e acido cloridrico cede 1 atomo di ossigeno, e fornisce un composto che è indubbiamente un derivato (l'etere β.etilico) dell'acido β.ossi-γ.piridon-α'.carbonico:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\;\; OH \\ HOOC.C-\dot{N}-C.H \\ \quad\;\; \| \quad\quad\; \| \\ \quad H.C-CO-C.OC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{-O} \begin{array}{l} HOOC.C-NH-C.H \\ \quad\;\; \| \quad\quad\;\; \| \\ \quad H.C-CO-C.OC_2H_5 \end{array}$$

Difatti, da un canto, noi siamo giunti all'identico prodotto, facendo agire l'ammoniaca sull'acido etil-comenico:

$$\begin{array}{l} HOOC.C-O-C.H \\ \quad\;\; \| \quad\quad \| \\ \quad H.C-CO-C.OC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{l} HOOC.C-NH-CH \\ \quad\;\; \| \quad\quad\;\; \| \\ \quad H.C-CO-C.OC_2H_5 \end{array};$$

e d'altro canto, avendo saponificato il prodotto di riduzione anzidetto, ne abbiamo ricavato, senz'altro, l'acido β.ossi-γ.piridon-α'.carbonico (comenammico di Ost), a cui si giunge dall'acido comenico per azione di ammoniaca (¹).

$$\begin{array}{l} HO_2C.C.NH.C.H \\ \quad\;\; \| \quad\quad \| \\ \quad H.C.CO.C.OC_2H_5 \end{array} \xrightarrow[+H]{-C_2H_5} \begin{array}{l} H_2OC.C.NH.\;H \\ \quad\;\; \| \quad\quad \| \\ \quad H.C.CO.C.OH \end{array} \xleftarrow{NH_3} \begin{array}{l} HO_2C.C\;\;O.CH \\ \quad\;\; \| \quad\quad \| \\ \quad H.C.CO.C.OH \end{array}$$

In modo analogo, il prodotto ottenuto dall'idrossilammina e comenato *dietilico*, nel trattamento con stagno e acido cloridrico, cedette 1 atomo di ossigeno, ma si lasciò in pari tempo saponificare un gruppo etilico, cosicchè fornì, identicamente (come il prodotto ottenuto dall'acido etil-comenico), il detto acido β etossil-γ.piridon-α'.carbonico:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\;\; OH \\ H_5C_2OOC.C-\dot{N}-C.H \\ \quad\quad\;\; \| \quad\quad\; \| \\ \quad\quad H.C-CO-C.OC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{Sn+HCl} \begin{array}{l} HOOC.C-NH-CH \\ \quad\;\; \| \quad\quad\;\; \| \\ \quad H.C-CO-C.OC_2H_5 \end{array}$$

3. *Riduzione dell'acido N.ossi-β.etossil-γ.piridon-α'.carbonico* — L'acido cristallizzato più volte dall'acetone, fusibile a 174-175°, fu messo a reagire, a blando calore, con acido cloridrico diluito e

(¹) Journ. f. prakt. Ch. *27*, 269 (1883).

stagno. Dopo due giorni di contatto, lo stagno, passato in soluzione, venne precipitato, in parecchie riprese, con acido solfidrico, ed il liquido filtrato si svaporò a bagnomaria, riprendendo più volte il residuo con acqua, così da scacciare completamente l'acido cloridrico. Rimase una sostanza bianca, la quale, cristallizzata dall'acqua, fornì dei piccoli aghi bianchi lucenti, aggruppati a rosette, e contenenti acqua di cristallizzazione. Il prodotto così ottenuto, fusibile a 224-225°, una volta disidratato (a 150°), fonde invece a 235°, con decomposizione, e, a differenza dall'acido primitivo, si colora col cloruro ferrico soltanto in giallo-aranciato.

Sostanza (disidratata a 150°) gr. 0,2023; CO_2 gr. 0,3875, H_2O gr. 0,0927.

Calcolato per $C_5H_2O(OC_2H_5)(COOH)(NH)$: C % 52,45; H % 4,91.

Trovato: » 52,24; » 5,09.

Gr. 0,4457 di sostanza, cristallizzata dall'acqua, mantenuti a 150° fino a peso costante, perdettero gr. 0,0400.

Calc. per $C_8H_9O_4N + H_2O$: H_2O % 8,95; Trovato H_2O % 8,97.

Questo prodotto $C_8H_9O_4N$, ricavato dalla riduzione del suddetto acido $C_8H_9O_5N$, è poi da considerarsi per la sua struttura come acido β.etossil-γ.piridon-α'.carbonico, in quanto che si identifica pienamente con l'acido che noi ricavammo dalla reazione dell'ammoniaca con l'acido etil-comenico. Facendo agire su di questo, a caldo, ammonica acquosa concentrata, si ottiene in modo abbastanza liscio il sale di ammonaico del corrispondente acido piridonico; e soprassaturando con acido cloridrico la soluzione acquosa, concentrata, di questo sale, si precipita subito l'acido ossietil-piridon-carbonico. Questo, cristallizzato dall'acqua, ci risultò identico all'acido avuto nella riduzione dell'N-ossi-composto $C_8H_9O_5N$, formando, identicamente, fini aghi bianchi, lucenti, aggruppati a rosette, che fondevano a 224-225° (e, dopo completa disidratazione, a 235°, decomponendosi), e che in soluzione acquosa si coloravano con cloruro ferrico in giallo-aranciato.

Risultato uguale ottenemmo anche, come si disse, dalla riduzione dell'*etere etilico* (p. f. 156°) dell'acido N.ossi-β.etossil-γ-piridon-α'.carbonico; ricavammo, cioè, l'acido ossietil-piridon-carbonico suddetto, fusibile a 235°, giacchè, nell'azione prolungata dell'acido cloridrico, il carbossietile viene saponificato.

4. *Saponificazione del prodotto di riduzione* $C_8H_9O_4N$ — Per il prodotto ricavato dalla riduzione dell'acido $C_8H_9O_5N$ (da idrossilammina e acido etil-comenico), abbiamo, infine, ulteriormente confermata la struttura da noi attribuitagli, trasformandolo, per saponificazione dell'etossile, appunto nell' acido β.ossi-γ.piridon-α'.carbonico, o acido comenammico di Ost.

La saponificazione venne effettuata, nel modo più opportuno, per ebollizione di 2 ore con acido iodidrico dal p. sp. 1,74. L'acido iodidrico venne indi eliminato distillandosi a pressione ridotta, e il residuo solido venne cristallizzato due volte dall'acqua. Si ottennero così piccole lamine splendenti, pochissimo solubili in acqua fredda, che contenevano acqna di cristallizzazione. La sostanza, disidratata a 150°, diede all'analisi il seguente risultato:

Sostanza gr. 0,1685; CO_2 gr. 0,2897, H_2O gr. 0,0582.

Calcolato per $C_5H_2O(OH)(COOH)(NH)$: C % 46,45; H % 3,22.

Trovato: » 46,94; » 3,83.

La composizione di essa risponde dunque a quella dell'acido comenammico, col quale del resto s'identifica pienamente nel contegno. Così, il punto di fusione della sostanza disidratata è sito a 270° (con decomposizione), come fu determinato da Ost [1] per il suo acido comenammico, ed il contenuto d'acqua della sostanza idrata corrisponde pure, esattamente, a quello già riscontrato da Ost sul detto acido (2 mol.).

Sostanza gr. 0,2094; H_2O perduta a 150° gr. 0,0393.

Calcolato per $C_6H_5O_4N + 2H_2O$: H_2O % 18,80.

Trovato: H_2O % 18,70.

Oltre a ciò, la nostra sostanza, in soluzione acquosa, dava con cloruro ferrico una colorazione violetta assai intensa, che spariva per aggiunta di un acido minerale, esattamente come è indicato da Ost per l'acido comenammico.

In conclusione, rileveremo che, data la natura delle sostanze (piridoniche) a cui si perviene per riduzione e saponificazione (parziale o completa) dei prodotti da noi ottenuti con la reazione dell'idrossilammina sull'acido etil-comenico e sul comenato dietilico, non può nemmeno rimaner dubbio sulla struttura di questi prodotti, quali N.ossi-piridoni.

[1] Journ. f. prakt. Ch. *27*, 269 (1883); cfr. anche How, Annalen *80*.

E, come già fu indicato al § 6, devono ritenersi due caratteri comuni ai composti di tale classe tanto la facile riducibilità, in soluzione acida, ai corrispondenti piridoni, quanto anche la colorazione rossa, tendente al bruniccio, che essi dànno con cloruro ferrico.

Alle due sostanze di questa classe, già descritte nella presente Nota, se ne può poi aggiungere una terza, e precisamente l'N.ossi-β.etossil-γ.piridone, che abbiamo potuto ottenere mantenendo per qualche tempo a 190° il sopradescritto acido N.ossi-β.etossil γ.piridon-α'.carbonico, fondente con decomposizione a 174-175°. Cessato lo schiumeggiamento (dovuto a CO_2), il residuo solidificatosi in rosette (molto solubili in acqua e in alcool, e pressochè insolubili in acetone), venne disciolto in pochissimo alcool, e la soluzione filtrata fu aggiunta di alquanto etere acetico; si separarono, per riposo, dei fini aghi bianchi, nettamente fusibili a 156°, la cui soluzione acquosa non arrossava il tornasole, e con cloruro ferrico dava luogo alla suddetta colorazione rossa, tendente al bruno.

Benchè di questo prodotto non abbiamo fatto alcuna analisi elementare, non può rimanere dubbio, e per la sua genesi, e per il suo contegno, che esso rappresenti difatti l'N.ossi-β.etossil-γ.piridone.

V. — Idrazone dall'acido piromeconico e suoi derivati.

(Collaborazione del dott. E. Carapelle).

Idrazone. — La formazione di un idrazone dall'acido piromeconico, aggiunto di un sale di diazonio, ricorda il contegno delle sostanze contenenti il gruppo chetometilenico, anche per la grande facilità con cui ha luogo. Mescolando soluzioni acquose di acido piromeconico e di acetato di diazonio, l' idrazone si precipita, infatti, sull'istante. Nel miglior modo si procede così, che alla soluzione di acetato di diazonio (1 mol.), preparata nel modo consueto (da cloridrato di anilina, nitrito sodico, e acetato potassico) e raffreddata a 0°, si aggiunge, a poco per volta, la soluzione di acido piromeconico, anch'essa raffreddata a 0°. Il precipitato, di colore rosso-sangue scuro, che così si forma, viene filtrato rapidamente

alla pompa. e durante questo tempo è opportuno mantenere la miscela a bassa temperatura, aggiungendovi ghiaccio pesto. Si lava alla pompa con acqua fredda, fino a completa eliminazione dei cloruri, e il prodotto ben spremuto si può indi porre ad asciugare anche all'aria.

Allo stato secco, l'idrazone così ottenuto si presenta come polvere amorfa, di colore rosso-sangue scuro. che si decompone a 1751-76°. con eliminazione repentina di carbone. Lo si cristallizza bene dallo xilolo, da cui si deposita in rosette di colore rosso-mattone, e può anche adoperarsi l'alcool per la cristallizzazione, a condizione che si eviti riscaldamento prolungato versando nel solvente già caldo. un poco del prodotto e filtrando rapidamente. Si hanno allora squamette lucentissime color porpora. Entrambi i prodotti così ottenuti posseggono lo stesso punto di decomposizione, 176°, dell'idrazone non cristallizzato.

All'analisi:

I. Gr. 0.0879 di prodotto non cristallizzato, ma semplicemente lavato sino a eliminazione dei cloruri, diedero cc. 10,2 di N a 29° e a 762 mm.

II. Gr. 0,1663 di prodotto cristallizzato dallo xilolo diedero gr. 0.3720 di CO_2 e gr. 0,0601 di H_2O.

III. Gr. 0,1986 dello stesso prodotto, cristallizzato da xilolo, fornirono cc. 24,1 di N a 30° e a 761 mm.

	Trovato			Calcolato per $C_{11}H_8O_3N_2$
	I	II	III	
C %	—	61.00	—	61.11
H %	—	4,01	—	3,70
N %	12.70	—	13,18	12,96

Triidrazoni. — Come già fu indicato da uno di noi, al § 8, nell'*azione della fenil-idrazina* sull'idrazone in parola si formano due idrazoni, a quanto pare stereoisomeri. Aggiungendo una soluzione acetica del mono-idrazone a una soluzione, parimenti acetica, di fenilidrazina (2 mol.), la miscela rimane limpida, e mostra un colorito rosso-rubino; ma aggiungendo, successivamente, dell'acqua, sempre a piccole porzioni e a lunghi intervalli, per es., di 12 ore, si depositano, volta per volta, piccole porzioni di sostanza che non ono identiche le une alle altre. Le porzioni ohe si separano per le

prime sono gialle e cristalline, mentre i precipitati che si depositano tardivamente sembrano *amorfi*, soffici come bambagia, e mostrano un color lilla intenso. Il prodotto principale è costituito in ogni caso dalle prime porzioni gialle, mentre il prodotto di color lilla si ottiene sempre con rendimento molto minore. Depurando ad oltranza questi due prodotti, la loro differenza nel colore si attenua molto, giacchè il prodotto color lilla assume infine un colorito giallo pallidissimo; rimane tuttavia assai notevole la differenza nei loro punti di fusione: il prodotto giallo, dopo tre cristallizzazioni dall'alcool, fondeva infatti nettamente a 161-162°, e l'altro prodotto, il quale, già da principio, aveva un punto di fusione più elevato, dopo otto cristallizzazioni dal benzolo, mostrò infine il punto di fusione costante 212-214°, e, così depurato, assunse pure aspetto cristallino.

Il prodotto dal punto di fusione 161-162°, sottoposto ad analisi, risultò esattamente della composizione richiesta da un triidrazone:

I. Sostanza gr. 0,2256; CO_2 gr. 0,5782. H_2O gr. 0,1067

II. Sostanza gr. 0,0919; N = cmc. 16,8 a 19° e a 762 mm.

Calcolato per $C_5H_2O(N.NHC_6H_5)_3$: C % 69,69; H % 5,05; N % 21,21

Trovato: C % 69,89; H % 5,25; N % 21,07

E lo stesso risultato diede anche il prodotto fusibile a 212-214°.

Sostanza gr. 0,2360; CO_2 gr. 0,6038, H_2O gr. 0,1247

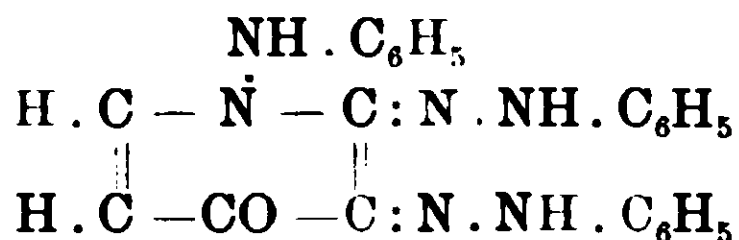
Sostanza gr. 0,2207; CO_2 gr. 0,5591, H_2O gr. 0,1109

Sostanza gr. 0,1267; N = cmc. 22,8 a 17° e a 763 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_5H_2O(N.NHC_6H_5)_3$
C % (media)	69,43	69,69
H % »	5,72	5,05
N %	20,97	21,21

In conseguenza di ciò, i due prodotti devono ritenersi isomeri. La loro isomeria è da considerarsi, nondimeno, come un'isomeria soltanto sterica, analoga a quella delle idrazo-ossime dell'acido piromeconico, già descritte da uno di noi (cfr. Nota I). Anzitutto è escluso, che in qualcuno dei due idrazoni in parola uno dei residui fenilidrazinici sia sostituito all'ossigeno del nucleo pironico, piuttosto che a quello dei carbonile in γ: difatti, i due idrazoni si comportano ugualmente nella scissione idrolitica con HCl alcoolico (all'ebollizione, e più rapidamente in tubi chiusi a 130°); in en-

trambi i casi, noi constatammo una profonda alterazione, che non si limitava, cioè, soltanto alla eliminazione dei residui fenilidrazinici; laddove, un composto di natura piridonica non sarebbe stato demolito dall'acido cloridrico. Oltre a ciò, la presenza di un gruppo carbonilico in uno dei due idrazoni, nel senso p. es. della formula:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad NH \cdot C_6H_5 \\
H \cdot C - \dot{N} - C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\
\quad \| \qquad\qquad \| \\
H \cdot C - CO - C : N \cdot NH \cdot C_6H_5
\end{array}
$$

è anche da escludersi, in quanto che la fenilidrazina non reagisce punto su nessuno dei due, nè, reagendo, in eccesso, sul mono-idrazone, dà mai luogo a un prodotto che contenga quattro, invece di tre residui fenilidrazinici.

Infine, deve anche menzionarsi, che il prodotto giallo-citrino dal p. f. 161-162° è facilmente trasformabile nell'isomero giallo-pallido, fusibile a 212-214°; riscaldando p. es., a bagnomaria la soluzione alcoolica di quello, e facendovi in pari tempo gorgogliare una lente corrente di acido cloridrico, dopo una mezz'ora l'isomorizzazione è pressochè completa.

Chinossalina del monoidrazone. — Non meno prontamente che con la fenilidrazina, il monoidrazone dell'ossi-γ-pirone, reagisce con l'o.fenilendiammina. Aggiungendo una soluzione acetica di questa base a una soluzione, parimenti acetica, dell' idrazone, e versando la miscela in molta acqua, la chinossalina precipita quasi istantaneamente. La sua depurazione è tuttavia molto difficile. Il prodotto grezzo di colore giallo-ocra scuro, è pochissimo solubile in quasi tutti gli ordinari solventi organici, e, sciolto in essi a caldo, non si separa per raffreddamento: si separa solo per aggiunta di molta ligroina, o di molta acqua, secondo il solvente che si era adoperato. Noi siamo appunto ricorsi a quest'ultimo espediente, sciogliendo, a caldo, la chinossalina in acetone, e aggiungendo molta acqua alla soluzione acetonica filtrata. Abbiamo dovuto però constatare, che in questo trattamento, quando l'acetone si adoperi con parsimonia, così da lasciare alquanta sostanza indisciolta, è appunto questo residuo difficilmente solubile, che costituisce la sostanza meno impura; il suo punto di fusione, a 245°, è alquanto più alto di quello mostrato dalla sostanza precipitata con acqua, ed anche

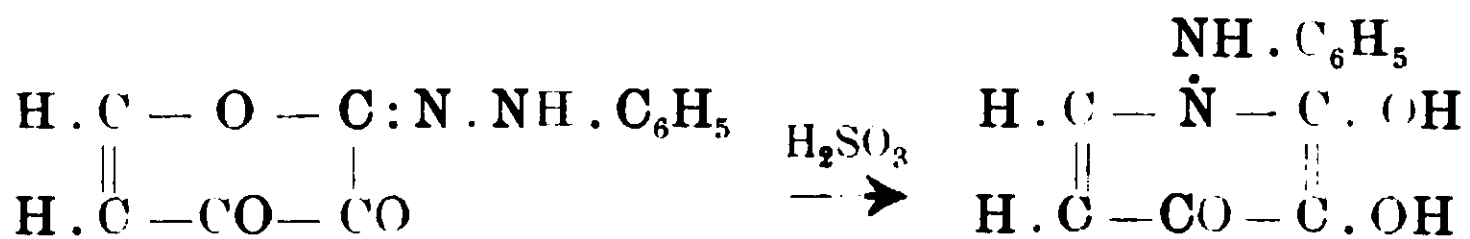
i dati analitici forniti da esso si approssimano di più a quelli richiesti dalla teoria.

Sostanza, gr. 0,1466; N= cmc. 21,7 a 18° e a 762 mm.

Calcolato per $C_{17}H_{12}ON_4$: N % 19,44; Trovato: N % 17.14

Confrontando questo risultato con quelli avuti da porzioni di prodotto che non erano state tanto spossate con acetone, abbiamo dovuto convincerci, che la completa depurazione del prodotto potrebbe solo raggiungersi insistendo nelle estrazioni con acetone, le quali lasciano infatti, come residuo, un prodotto meno impuro. Soltanto, la piccola quantità di prodotto di cui disponevamo, non ci consentì di insistere ulteriormente in una così laboriosa depurazione. Del resto, poichè l'idrazone dell'acido piromeconico reagisce con l'o-fenilendiamina in modo tanto facile e pronto, sulla posizione *orto* dei suoi gruppi CO non può certamente rimanere alcun dubbio.

Anilo-diossi-piridone. -- Anche la *trasformazione del monoidrazone in derivato ossi-piridonico*, secondo lo schema:

$$\begin{array}{l} H.C - O - C:N.NH.C_6H_5 \\ \quad \| \qquad\qquad | \\ H.C - CO - CO \end{array} \quad \xrightarrow{H_2SO_3} \quad \begin{array}{l} \qquad\quad NH.C_6H_5 \\ H.C - \dot{N} - C.OH \\ \quad \| \qquad\qquad \| \\ H.C - CO - C.OH \end{array}$$

si effettua con grande facilità, tale da ricordare subito la sintesi della tetrossipiridina, e da rendere ancora più evidente l'analogia di struttura fra il mono-idrazone e l'acido isonitroso-piromeconico. Facendo passare una corrente di anidride solforosa sul mono-idrazone impastato con poca acqua, e mantenuto freddo con ghiaccio (esternamente), esso entra ben tosto in soluzione, e fornisce, appunto, un liquido di colore rosso-arancio intenso. Si scaccia allora l'acido solforoso con una corrente di anidride carbonica, e si abbandona il liquido a sè stesso. Dopo conveniente riposo, per lo più di 24 ore, il prodotto di reazione si separa da sè stesso, in minuti cristalli, anch'essi di colore giallo-aranciato. L'ulteriore depurazione di questo prodotto offre, tuttavia, delle difficoltà; difatti in alcuni solventi esso è molto solubile, in alcuni altri pressochè insolubile. Dopo svariate prove, conseguimmo un buon risultato adoperando l'alcool amilico; dopo 5 cristallizzazioni da questo solvente, ottenemmo, infatti, sottili scaglie, quasi bianche, dal punto di fusione, ormai costante, 220°.

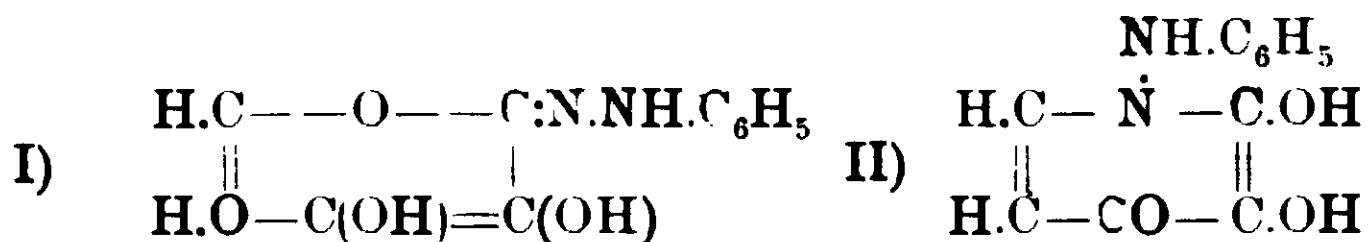
Sostanza gr. 0.1806 CO_2 gr. 0.4025 H_2O gr. 0,0803.

Sostanza gr. 0,1963 N= cmc. 21 a 13° e a 762 mm.

Calcolato per $C_{11}H_{10}O_3N_2$: C % 60,55, H % 4.58, N % 12,84.

Trovato: C % 60,74, H % 4,92, N % 12,67.

Come si vede, la composizione di questa sostanza coincide esattamente con quella che si calcola per un derivato biidrogenato del monoidrazone, tuttavia la sua struttura non corrisponde alla formula (I), che, a prima vista sembrerebbe la più ovvia, bensì a quella (II), di N.anilo-α.β.diossi-γ.piridone:

```
                                                 NH.C6H5
     H.C——O——C:N.NH.C6H5             H.C— N —C.OH
I)     ||          |                II)  ||      ||
     H.O—C(OH)=C(OH)                 H.C—CO—C.OH
```

per la quale il nuovo prodotto rappresenta dunque, rispetto all'idrazone di origine, l'analogo dell'acido ossipiromecazonico di Ost (chiarito da Peratoner quale N.ossi-α.β.diossi-γ.piridone) rispetto all'acido isonitroso-piromeconico. Che il residuo fenilidrazinico non si trova più come catena laterale, ma sostituito all'ossigeno del nucleo, risulta dal fatto, che esso non si elimina per riscaldamento, anche prolungato, con acido cloridrico fumante. Il prodotto in questione sottoposto a tale trattamento, fornisce solo un cloridrato (mono), che cristallizza in fini aghi bianchi, facilmente resinificabili all'aria.

Gr. 0.1434 di questo cloridrato fornirono gr. 0.0675 di AgCl, corrispondenti a gr. 0,0171 di HCl.

Calcolato per $C_{11}H_{10}O_3N_2HCl$: HCl % 14.34; Trovato: HCl % 11,94.

Questo cloridrato non ha punto di fusione; a temperatura elevata, esso si dissocia, e la sostanza residuale rappresenta difatti la base primitiva, fondendo, come questa, appunto a 220°.

La riduzione della sostanza con stagno ed acido cloridrico riuscì negativa. Lasciando infatti a reagire per parecchie ore, eliminando poi lo stagno con idrogeno solforato, e svaporando il liquido lentamente a bagno-maria fino a piccolo volume, si separò una sostanza bianca cristallina (fini aghi bianchi), che si potè identificare per il cloridrato sopra descritto.

Svaporate a secco le acque madri, il residuo, ripreso con acqua e sottoposto a distillazione in corrente di vapore, non fece apprezzare neanche tracce di anilina nel distillato.

Questa reazione negativa dimostra la grande stabilità del pro-

dotto e, specialmente, il legame molto saldo dell'atomo di azoto nel nucleo.

L' N.anilo-α.β.diossi-γ.piridone ottenuto nel modo anzidetto, in armonia con la struttura da noi attribuitagli, reagisce assai facilmente con l'anidride acetica: adoperando questo reattivo nella quantità strettamente necessaria per sciogliere a caldo il prodotto. per raffreddamento si separa senz'altro il derivato acetilico (biacetilico). Questo cristallizza bene dall'acido acetico glaciale in squame lucenti, e, così depurato, fonde a 155-156°.

Sostanza gr. 0,2049; N = cmc. 13,5 a 13,5° e a 770 mm.

Calcolato per $C_{11}H_8O_3N_2(CO.CH_3)_2$: N % 9,27; trovato: N % 9,29.

Chinone e sua chinossalina. — La presenza di due ossidrili (in α e β), nel diossipiridone sopradescritto, si può del resto anche riconoscere dalia sua reazione cromatica con cloruro ferrico, e dalla ossidabilità di esso in un *o.*chinone. Aggiungendo alla soluzione acquosa del diossipiridone, adoperata in eccesso, cautamente, cloruro ferrico, finchè questo è in difetto, si ha solo un'intensa colorazione azzurro-indaco pura, del tutto analoga a quella fornita dall'α-β-diossi-γ-piridone (acido piromecazonico di Ost); ma se si aggiunge altro reattivo, la colorazione azzurra si fa successivamente sempre più sbiadita, fino a sparire del tutto. Il chinone così formatosi (o.chinone) si può in tal caso riconoscere, aggiungendo al liquido o.fenilendiammina (cloridrato): tosto si ottiene un precipitato giallo della corrispondente *chinossalina.*

Per la preparazione di questo derivato del chinone, noi procedemmo appunto nel modo ora indicato, per quanto il piridone si lasci facilmente ossidare anche da altri reattivi (HNO_3, liquido di Fehling, etc.); il precipitato giallo di chinossalina venne subito raccolto filtrando alla pompa, e, ancora umido, fu cristallizzato dall'acetone. Ottenemmo così delle scaglie di color giallo-oro, fusibili a 181-182° e sublimabili, le quali diedero all'analisi i numeri richiesti dalla teoria:

Sostanza gr. 0,1327; N = cmc. 21 5 a 12° e 761 mm.

Calcolato per $C_{17}H_{12}ON_4$: N % 19,44; trovato: N % 19,25.

Per isolare poi l'o.chinone. da cui si forma questa chinossalina, trovammo più opportuno di eseguire l'ossidazione del composto fenolico mediante ossido d'argento, seguendo la tecnica in-

dicata da Willstätter per l'ossidazione della pirocatechina (1). Cinque grammi del diossipiridone in parola furono mescolati con 21 grammi di ossido d'argento, 16 grammi di solfato sodico anidro, e 300 cmc. di etere assoluto. Dopo un'agitazione (a macchina) di 8-10 ore. l'etere venne svaporato a pressione ridotta (facendo passare nel liquido una leggera corrente d'aria secca), e con ciò si ottenne un residuo amorfo, bruniccio, di aspetto resinoso, il quale era sostanzialmente costituito appunto dal chinone. Non essendoci stato però possibile, in nessun modo, di isolare il chinone puro, in un'ulteriore preparazione trattammo il residuo anzidetto con poco alcool metilico (svaporandone l'eccesso nel vuoto), per il che, dalla massa nerastra, resinosa, si separarono subito dei cristalli aciculari incolori, che potemmo ulteriormente depurare per cristallizzazione dall'etere acetico. In tal modo ottenemmo infine una sostanza bianca, molto alterabile all'aria, che non si colorava con cloruro ferrico, e che, all'analisi, risultò essere il previsto derivato d'addizione del chinone, con una molecola di alcool metilico.

Gr. 0,2066 di sostanza, alla determinazione di ossimetile col metodo di Zeisel, fornirono gr. 0,1834 di AgJ, corrispondenti a gr. 0,0242 i ossimetile.

Calcolato per $C_{11}H_8O_3N_2 + CH_3OH$: $-O.CH_3$ % 12,50

Trovato : $-O.CH_3$ % 11,71

Anche il contegno di questo prodotto corrisponde pienamente alla natura da noi attribuitagli: così, sciolto in acqua, e aggiunto di o.fenilendiammina (cloridrato), dà istantaneamente la chinossalina sopra menzionata, e, d'altro canto, trattato con acido solforoso, si lascia facilmente ridurre nel corrispondente o.diossi-derivato, subito riconoscibile dalla colorazione azzurro-indaco pura, che dà con i sali ferrici. Finalmente, il prodotto di addizione in discorso, per sè stesso incoloro, si dissocia a 87-88° nei componenti, e fonde allora in un liquido di colore rosso-rubino.

(1) Berichte 37, 4744 (1904).

VI. — Sulla struttura dell'acido bibromo-comenico e sulla tautomeria dell'acido comenico.

(Collaborazione del dott. A. D'ANGELO).

Nella parte prima, al paragrafo 9, è stato già esposto l'indirizzo della presente ricerca, e, d'altronde, un breve cenno di essa l'avevamo anche dato alcuni anni fa sui Rendiconti della Società Chimica di Roma (1); epperò descriveremo qui le nostre esperienze con maggiori dettagli, aggiungendo i dati analitici.

Come Mennel, abbiamo preparato il composto bibromurato dell'acido comenico, partendo, indifferentemente, dall'acido meconico o dall'acido comenico, e passando, in entrambi i casi, attraverso l'acido monobromo-comenico. Il prodotto grezzo, senza ulteriore depurazione, e solo asciugato all'aria, ci diede all'analisi dei numeri molto vicini a quelli richiesti dalla teoria.

Gr. 0.3155 di sostanza fornirono gr. 0.3042 di Ag Br.

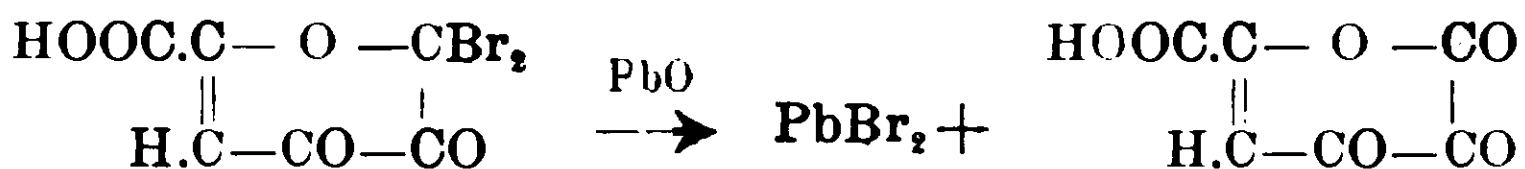
Calcolato per $C_6H_2O_5Br_2+3aq.$: Br % 43,47; Trovato: Br % 41,01.

Abbiamo perciò ritenuto superfluo depurarlo, anche perchè, come già Mennel ebbe ad osservare (2), la cristallizzazione dall'acqua esige grande cautela, e anche in tal caso non si può applicare a una quantità rilevante di sostanza, senza incorrere in notevoli perdite, data la facile decomponibilità del prodotto.

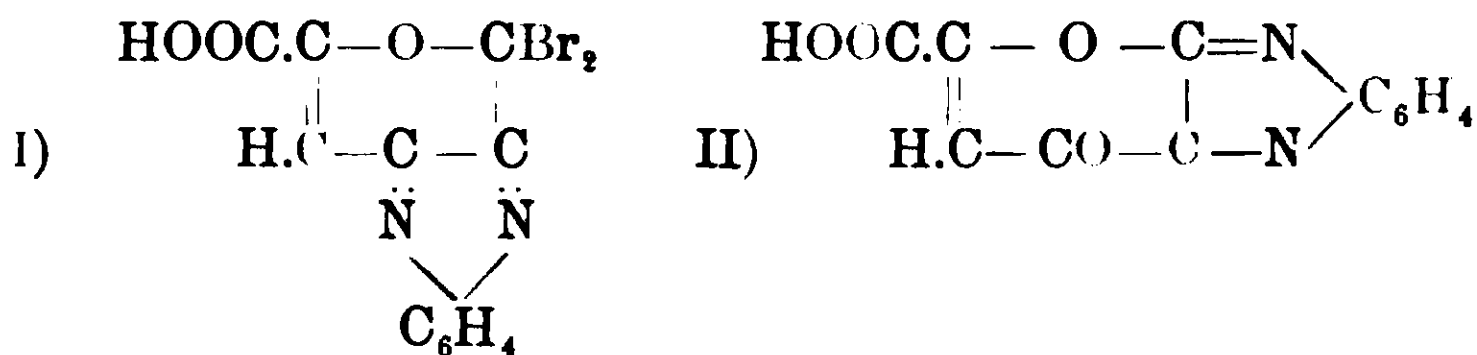
Innanzi tutto abbiamo potuto riconfermare su questo prodotto bialogenato tutti quanti i caratteri indicati da Mennel, fra cui i più salienti sono senza dubbio la mancanza di reazione cromatica col cloruro ferrico e la facile alterabilità. Ma, a quest'ultimo riguardo, noi osservammo per di più, che l'acido in questione, analogamente ai chetocloruri di Zincke ed al tribromo-fenol-bromo il Benedikt (3) (riconosciuto da Thiele e Eichwede (4) come cheto-bromuro), già a freddo separa jodio da soluzione acetica di joduro di potassio. E parimenti analogo è anche il suo contegno con gli acetati (ossidi) di metalli pesanti, specialmente con l'acetato basico di piombo; in questo trattamento, a differenza di quanto si osserva nell'azione

(1) Annata 1909, pag. 26.
(2) Journ. f. prakt. Ch. *26*, 449 (1882).
(3) Annalen *199*, 127 (1879).
(4) Berichte *33*, 673 (1900).

della sola acqua, non si forma acido monobromocomenioo, ma l'alogeno viene eliminato per intero, e nel liquido, che assume tosto colorazione gialla, è presente allora il corrispondente chinone:

$$\begin{array}{l} \text{HOOC.C}-\text{O}-\text{CBr}_2 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ \quad \text{H.C}-\text{CO}-\text{CO} \end{array} \xrightarrow{\text{PbO}} \text{PbBr}_2 + \begin{array}{l} \text{HOOC.C}-\text{O}-\text{CO} \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ \quad \text{H.C}-\text{CO}-\text{CO} \end{array}$$

I tentativi da noi fatti per isolare questo chinone allo stato di purezza, benchè svariati, furono sempre infruttuosi, ed il loro insuccesso è da ascriversi principalmente alla notevole instabilità del prodotto; tacciamo perciò senz'altro di essi, tanto più che potemmo ottenere dal chinone un derivato molto meno alterabile, e cioè, un prodotto di condensazione con l'o.fenilendiammina.

Chinossalina. — A questo fine, non fu nemmeno necessario trattare preventivamente l'acido bibromurato nel modo anzidetto, con ossido di piombo, giacchè potemmo constatare che la formazione della chinossalina ha luogo con eguale facilità, anche eseguendo la reazione direttamente sull'acido bibromurato. Questo risultato potrebbe a prima vista far supporre che l'o.fenilendiammina reagisca coi carbonili in 3 e 4 nel senso della formula I:

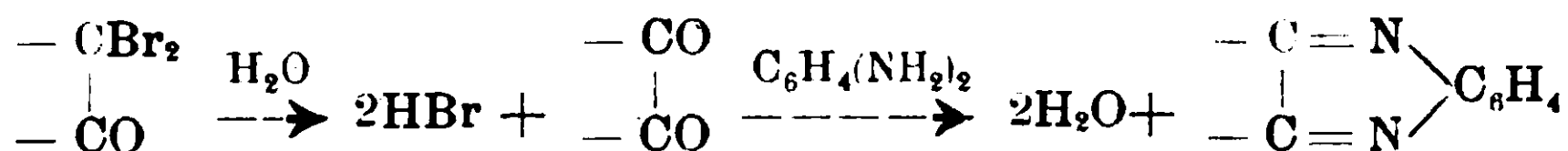
$$\text{I)}\quad \begin{array}{l} \text{HOOC.C}-\text{O}-\text{CBr}_2 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ \quad \text{H.C}-\text{C}-\text{C} \\ \qquad\;\; \ddot{\text{N}} \quad \ddot{\text{N}} \\ \qquad\;\; \diagdown\diagup \\ \qquad\;\; \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \qquad \text{II)}\quad \begin{array}{l} \text{HOOC.C}-\text{O}-\text{C}{=}\text{N}\diagdown \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \qquad\quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \text{H.C}-\text{CO}-\text{C}-\text{N}\diagup \end{array}$$

Ma poichè la chinossalina non contiene bromo, così ad essa va, invece, attribuita la struttura II. Del resto, abbiamo potuto anche verificare, che, nell'azione dell'o.fenilendiammina (cloridrato) sull'acido bibromurato (1 mol.) si elimina infatti acido bromidrico in quantità teoretica (2 molecole).

Gr. 0,2037 di acido bibromo-comenico, sciolti in acqua a temperatura ordinaria, furono aggiunti di gr. 0.1013 di cloridrato di o.fenilendiammina, e la miscela fu lasciata in riposo per 24 ore. Dopo questo tempo, il precipitato giallo della chinossalina venne raccolto quantitativamente su filtro, e nel filtrato, aggiunto delle acque di lavaggio, si procedette alla determinazione dell'acido bromidrico, tenendo conto che esso conteneva altresì acido cloridrico.

Il precipitato ottenuto con nitrato d'argento in soluzione nitrica, raccolto quantitativamente, lavato, e disseccato a 100°, pesava gr. 0.3615. Avendolo riscaldato (in crogiuolo di Rose) in leggera corrente di cloro, fino a costanza di peso, esso perdette gr. 0,0484; e da ciò si deduce un contenuto di acido bromidrico di gr. 0,0881.

Calcolato per 2HBr: HBr % 44,02; Trovato: HBr % 43.51.

Non vi è quindi dubbio che, data la facile idrolisi dell'acido bibromocomenico, la sua condensazione con l'o.fenilendiammina si effettua, nè più nè meno, come se questa reagisse sul chinone corrispondente:

$$\begin{array}{l} -CBr_2 \\ \;| \\ -CO \end{array} \xrightarrow{H_2O} 2HBr + \begin{array}{l} -CO \\ \;| \\ -CO \end{array} \xrightarrow{C_6H_4(NH_2)_2} 2H_2O + \begin{array}{l} -C=N \\ \;| \\ -C=N \end{array} \!\!> C_6H_4$$

Per ciò che riguarda il prodotto di questa reazione, la chinossalina sopra menzionata, essa, malgrado si formasse in modo quantitativo, ci offrì tuttavia nella depurazione difficoltà notevoli. Non appena formata (tosto che si mescola la soluzione del reattivo con quella dell'acido), essa è di color giallo puro, ma, una volta separata, a contatto dell'aria, prende rapidamente un colorito rossastro, che talora volge finanche al bruno, e mostra grande tendenza a resinificarsi.

Il prodotto rapidamente separato, lavato alla pompa, e seccato poscia nel vuoto su acido solforico, ci diede all'analisi dei numeri alquanto discosti da quelli che la teoria esige (I); d'altra parte, la sua insolubilità nel maggior numero dei comuni solventi non ci permise di cristallizzarlo; l'acido acetico, che sembrava il solvente più indicato, giacchè lo scioglie bene a caldo, e solo scarsamente a freddo, si dimostrò anch'esso inadatto, giacchè, per raffreddamento della soluzione acetica fatta a caldo, la chinossalina non si separava punto.

Anche i tentativi di depurazione per spossamento con alcool e con etere, a caldo, non condussero allo scopo; anzi può dirsi ohe ce ne siamo allontanati, cagionando la formazione di resine. Epperò, in ultimo, approfittammo per la sua depurazione della sua natura acida, sciogliendo il prodotto grezzo in potassa caustica diluita e fredda, e soprassaturando la soluzione filtrata (di oolore rosso) con acido cloridrico, anch'esso diluito. Il prodotto depurato per questa via, dopo esauriente lavaggio alla pompa, ed essicoa

mento nel vuoto sopra acido solforico, diede infine (III) all'analisi i numeri richiesti:

I) Sostanza gr. 0,1787; N = cmc. 16,8 a 20° e a 756 mm.

II) Sostanza gr. 0,1374; N = cmc. 13,5 a 2[illegible]° e a 759 mm.

III) Sostanza gr. 0,2052; N = cmc. 19,5 a 14° e a 766 mm.

Calcolato per $C_{12}H_6O_4N_2$: N % 11,57.

Trovato: N % 10,69; 10,94; 11,20.

Anche la chinossalina, depurata nel modo anzidetto non ha punto di fusione, e si decompone solo sopra 200°. Scaldata cauta mente su lamina di platino, in parte si decompone e in parte sublima inalterata. E', come si disse, solubile negli idrati alcalini, ed anche nei carbonati, con colorazione giallo-rossa; e con colorazione rossa si scioglie parimenti in acido solforico concentrato.

Idrazone della chinossalina. — Dal punto di vista della struttura di questo prodotto è infine notevole la circostanza, che esso reagisce facilmente con la fenilidrazina, fornendo un prodotto, nel quale il residuo azotato è sostituito non all'ossigeno anidridico del nucleo pironico, ma invece, a quello del gruppo carbonilico:

$$
\begin{array}{l}
HOOC.C - O - C = N \\
\quad\quad\;\; \| \quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\; \rangle C_6H_4 \\
\;\;\; H.C - C - C = N \\
\quad\quad\quad\quad\;\; \ddot{N}.NH.C_6H_5
\end{array}
$$

Per quanto facile la sua formazione, altrettanto è difficile tuttavia la depurazione completa. Aggiungendo a poco più di 1 molecola di fenilidrazina in soluzione alcoolica, 1 molecola della suddetta chinossalina, finamente polverizzata e a piccole porzioni per volta, a misura che questa passa in soluzione all'alcool, si separa il prodotto di reazione con l'aspetto di sostanza giallognola, talora polverosa, talora nettamente cristallina. Tale sostanza è insolubile nel maggior numero dei solventi organici, epperò l'unico modo di depurarla consiste nel discioglierla in una soluzione alquanto diluita di un carbonato alcalino, e nel soprassaturare il liquido risultante (filtrato), di color giallo-rossastro, con acido solforico diluito. In tal modo essa viene ottenuta in fiocchi molto voluminosi, di color giallo-chiaro, i quali sono abbastanza solubili in acido acetico freddo, e riprecipitabili da questa soluzione per aggiunta di poca acqua. Neppure questo prodotto ha un punto di fusione

e solo si decompone intorno a 170°. Alla determinazione di azoto ottenemmo i seguenti risultati:

I. Sostanza gr. 0,1057; N = cmc. 14,6 e 23° e a 759 mm.

II. Sostanza gr. 0,0480; N = cmc. 6,7 a 25° e a 759 mm.

III. Sostanza gr. 0,1168; N = cmc. 15,8 a 24° e a 760 mm.

Calcolato per $C_{18}H_{12}O_2N_4$: N % 16,86.

Trovato: N % 15,53; 15,15; 15,17.

La composizione di esso corrisponde dunque con approssimazione a quella che si calcola per un idrazone della chinossalina anzidetta, e la natura di esso, dedotta dal suo contegno, è appunto tale. Umettato allo stato solido con potassa concentrata, esso fornisce, come tutti i composti pironici e idropironici, il corrispondente xantosale, mentre, d'altra parte, bollito con acido cloridrico, elimina facilmente fenilidrazina.

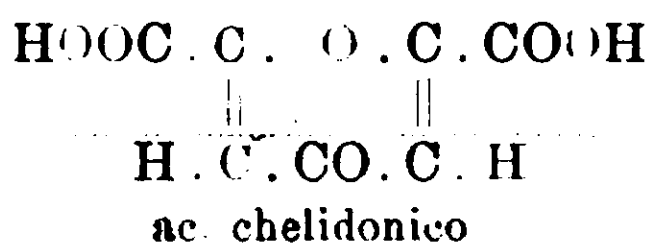
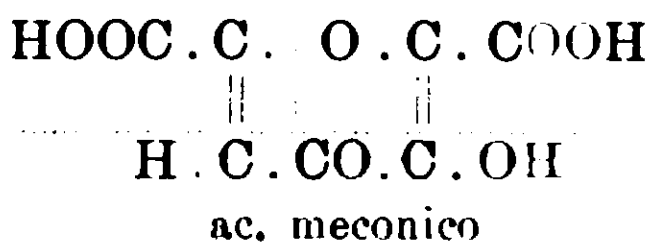
In complesso, dalla struttura dei derivati qui descritti dell'acido bibromocomenico, e da tutto il contegno di questo verso i reattivi da noi sperimentati, risulta per esso, in modo evidente, la struttura da noi attribuitagli di chetobromuro, ed in tale struttura, come è stato discusso precedentemente, è da vedersi un buon argomento a favore della forma chetometilenica dell'acido comenico.

Roma, 12 dicembre 1911.

Sulla sintesi dell'acido piromeconico.

Nota di A. PERATONER.

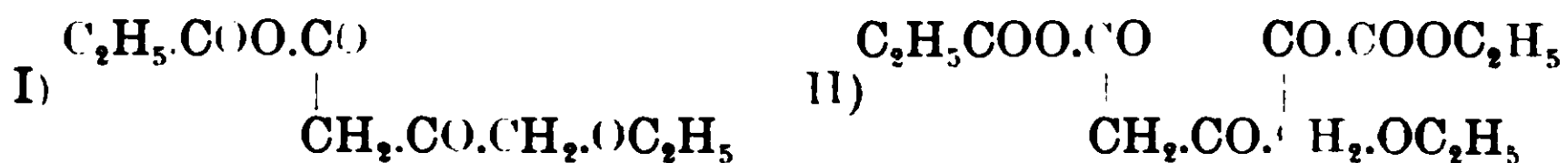
Alcun tempo fà, avendo assodato, che l'etere trietilico dell'acido meconico, alla scissione idrolitica fornisce quantitativamente 1 molecola di etere etilacetolico $CH_3 . CO . CH_2 . OC_2H_5$ e 2 di acido ossalico (oltre a 2 di alcool), fui indotto, per la grande somiglianza di tale scissione a quella che subisce l'acido chelidonico, a stabilire per l'acido meconico la costituzione di 3.ossi-γ.piron-1 6.dicarbonico o ossichelidonico [1].

```
HOOC.C.  O.C.COOH          HOOC.C.  O.C.COOH
     ||      ||                 ||      ||
   H.C.CO.C.OH                H.C.CO.C.H
    ac. meconico              ac. chelidonico
```

E fin d'allora accennai a tentativi di sintesi che erano in corso per giungere all'acido in parola, partendo appunto dai prodotti di scissione cennati, tentativi cho sembravano di non offrire difficoltà, tranne che quella di preparare, in quantità alquanto rilevanti, l'etere acetolico. Ma, se questa lieve difficoltà ben tosto venne superata, pure il risultato della detta ricerca non fu quello desiderato, essendo il tentativo di sintesi riuscito infruttuoso.

Tuttavia, dopo che ora sono riuscito ad ottenere, per via sintetica, il nucleo ossidrilato, capostipite della serie meconica, e cioè l'acido piromeconico o 3.ossi-γ.pirone, che dal meconico si ricava per semplice eliminazione di $2CO_2$, quelle prime esperienze non meritano di essere passate in silenzio, perchè il loro risultato non è del tutto scevro di interesse.

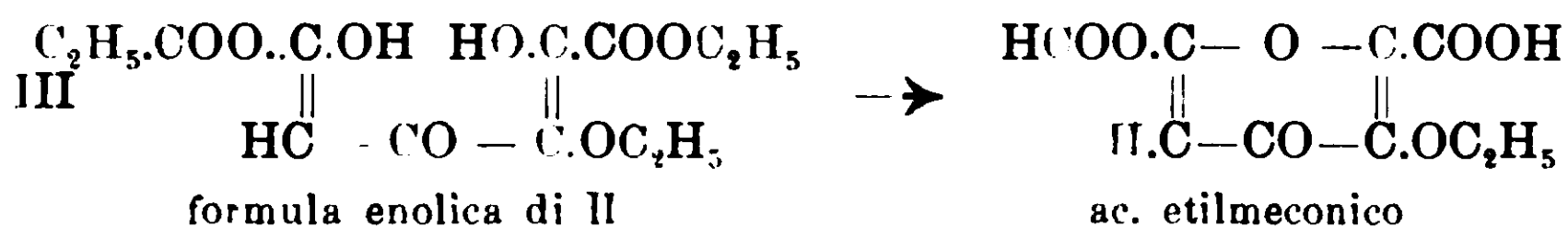
Alla stregua delle ricerche di Claisen [2] per la sintesi dell'acido chelidonico, e adoperando appunto, come reattivo, l'etilato sodico, non fu difficile di condensare con l'etere etilacetolico, successivamente, una prima e poi anche una seconda molecola di ossalato di etile, giungendo, rispettivamente, ad un prodotto liquido I ed uno solido II.

[1] P. e Leonardi, Gazzetta 30, I, 562 (1900).
[2] Berichte *24*, 111 (1891).

$$\text{I)}\quad \begin{array}{l} C_2H_5.COO.CO \\ \quad | \\ CH_2.CO.CH_2.OC_2H_5 \end{array} \qquad \text{II)}\quad \begin{array}{ll} C_2H_5COO.CO & CO.COOC_2H_5 \\ \quad | & \quad | \\ CH_2.CO.CH_2.OC_2H_5 & \end{array}$$

Questi presentavano tutti i caratteri degli 1.3-dichetoni, rassomigliando, per le reazioni cromatiche col cloruro ferrico e p r la facilità con cui forniscono sali di rame, alle sostanze che lo stesso Claisen ricavò dalla condensazione dell'ossalato di etile col dimetilacetone. e che costituiscono i prodotti intermedi nella sintesi dell'acido chelidonico.

Solamente non fu possibile di passare dal mio prodotto (« xanto-meconico »), solido II. per disidratazione e per chiusura del nucleo ad un composto trietilico, o piuttosto ad un carboacido corrispondente del pirone. che avrebbe dovuto essere appunto l'etil-meconico. secondo la schema:

$$\text{III}\quad \begin{array}{c} C_2H_5.COO..C.OH \quad HO.C.COOC_2H_5 \\ \| \qquad\qquad \| \\ HC - CO - C.OC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HOOO.C- O -C.COOH \\ \| \qquad\quad \| \\ H.C-CO-C.OC_2H_5 \end{array}$$

formula enolica di II — ac. etilmeconico

Il superiore composto 1.3.5 trichetonico, infatti. oppose una notevole resistenza all'eliminazione d'acqua quando venne trattato con i mezzi, che. in altri casi di xanto-derivati pironici o idropironici, si prestano ottimamente. Così ad es. l'acido cloridrico concentrato. cimentato in varie guise, lasciò inalterato il prodotto. fino a temperature di 110 120°; a temperature superiori invece lo decompose profondamente; e con ogni probabilità si verificarono anche qui le scissioni ben note nel gruppo degli 1.3-dichetoni. L'acido jodidrico poi. alla temperatura di ebullizione. non esercitò altra azione che quella riducente, fornendo come unico prodotto l'*acido pimelico* HOOC. $(CH_2)_5$.COOH, il quale si ricavò facilmente puro.

La formazione di quest'ultima sostanza esclude tuttavia l'ipotesi. che, a differenza dello schema sopra riportato, nella condensazione dell'etere etilacetolico con l'ossalato di etile (2 molecole). il secondo radicale ossalico possa unirsi. nel chetone, al medesimo atomo di carbonio, che già porta il primo « etilossalile ». Secondo tale ipotesi potrebbe forse spiegarsi la refrattarietà del prodotto finale di condensazione ad anidrificarsi. ma difatti, invece, solamente un composto della struttura suindicata II. tautomera con III,

che contiene la catena di 7 atomi di carbonio, può dare origine ad un acido bibasico normale a catena eptatomica, quale è appunto l'acido pimelico.

Ad onta dell'insuccesso di queste esperienze, ho voluto insistere nel tentativo di giungere, sinteticamente, ad uno dei composti più semplici della serie meconica, sembrandomi di capitale importanza, per la conferma di tutto quanto finora ho stabilito, durante le mie ricerche in questo campo di composti eterociclici, di verificare appunto, mediante sintesi, i risultati basilari, prima avuti in esperienze di indole prevalentemente analitica.

Infatti, la risoluzione di tale problema, come già accennai, io la ho conseguita, mediante la trasformazione diretta del pirone sintetico nel suo derivato ossidrilato, l'acido piromeconico, e ciò per mezzo di semplice ossidazione.

Ora, i comuni mezzi ossidanti sono del tutto inadatti per una tale limitata ossidazione, dappoichè reagiscono troppo energicamente, demolendo rapidamente il pirone; d'altro canto sembrano inattivi l'acqua ossigenata, da sola, l'acido persolforico in soluzione acida o alcalina, e l'ossigeno nascente nell'elettrolisi di soluzione acquosa del pirone [1], o per lo meno, nella loro azione non si riesce a rilevare, con reazione cromatica, la genesi dell'acido piromeconico.

Conduce invece allo scopo unicamente l'impiego simultaneo di perossido di idrogeno e di solfato ferroso, come attivatore d'ossigeno, reattivo, che non solo ha reso ottimi servigi nella preparazione di fenoli aromatici dagli idrocarburi relativi [2], ma ha permesso anche a Tickle e Collie [3] di ottenere, nella stessa serie del pirone, alcuni ossi-derivati, quantunque questi autori abbiano, senza successo, sperimentato, in tale modo, anche l'acido chelidonico, il quale, refrattario a questa ossidazione, non fornisce nè acido meconico nè altro ossiderivato qualsiasi.

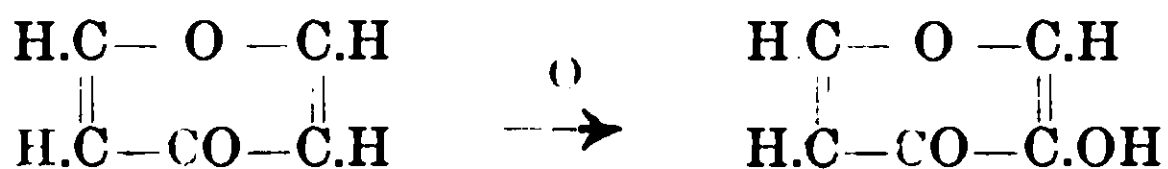
Versando, poco per volta, in una soluz., raffreddata, di pirone (1

(¹) Gattermann. Berichte *27*, 1942 (1894).

(²) La letteratura, alquanto estesa, sull'argomento è ben riunita nel recente lavoro di Bargellini e Martegiani sull'ossidazione del peonolo. Rend. Acc. Lincei *20*, II 118 (1911). Cfr. anche C. F. Cross, Bewan. Berichte *33*, 2015 (1900). Martinon. Bulletin (2) *43*, 157.

(³) Journ. of the Chem. Soc. *81*, 1004 (1902).

mol.), solfato ferroso (1 mol.) ed acido solforico, del perossido di idrogeno (1 mol.) in soluzione al $3\,^0/_0$, si manifesta immantinenti l'intensa e caratteristica colorazione rosso-sangue dei derivati meconici (a un solo ossidrile), dovuta, da un canto, alla formazione dell'acido piromeconico, e dall'altro, all'ossidazione del sale ferroso in ferrico.

$$\begin{matrix} H.C-O-C.H & & H.C-O-C.H \\ \| \qquad\quad \| & \xrightarrow{O} & \| \qquad\quad \| \\ H.C-CO-C.H & & H.C-CO-C.OH \end{matrix}$$

Questa reazione è tutt'altro che quantitativa e, certamente accompagnata da altre ossidazioni del pirone, che però non mi sono curato di studiare. Infatti si raggiunge il massimo di colorazione rossa, quando si limita l'addizione dell'acqua ossigenata a circa 1 molecola (calcolato 2 molecole per entrambi i corpi da ossidarsi), cosicchè rimane molto pirone inalterato. Ma pure, se non si raffredda molto, o col riposo, la tinta del liquido volge al rosso-bruniccio, o addirittura al bruno, ciò che si verifica in modo assai più rapido, se appena si eccede col perossido.

Il rendimento, poi, in ossipirone, che da questo liquido colorato si deve tosto ricavare, è assai esiguo, non ascendendo nel migliore dei casi, che appena al $5\,^0/_0$ del prodotto di partenza, talchè devonsi sacrificare quantità notevoli di pirone, per se stesso già un prodotto costoso, di preparazione laboriosa.

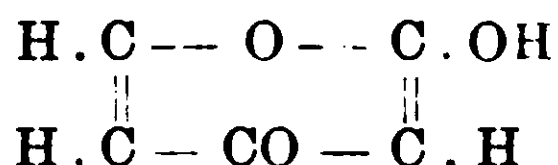
La depurazione dell'acido piromenico, che trovasi frammisto a molto pirone intatto, a resine giallo-brune, nonchè a sali di ferro, è faticosa e lunga, e può farsi per diverse vie. Basandosi sul fatto che l'ossipirone con l'ammoniaca non reagisce, se non fornendo un sale poco stabile, che col calore si dissocia, laddove il pirone ne viene trasformato in piridone (diidro-chetopiridina), si può trattare il liquido rosso della reazione lungamente con ammonia ed aria, all'ebollizione, effettuando così anche la eliminazione del ferro, e ricorrere infine, dopo svaporamento, alla sublimazione frazionata, nel vuoto, durante la quale l'acido piromeconico, come il prodotto più volatile, si separa dalle impurezze, dal piridone e dal solfato ammonico, volatili a temperature più elevate.

Si può anche, con risultato, meno infelice, per il rendimento del prodotto cercato, estrarre dalla soluzione acida rossa l'ossipirone, assieme al pirone inalterato e a tutte le altre impurezze, di-

battendo, a moltissime riprese, con quantità rilevanti di cloroformio e separare poi l'ossipirone dall'estratto bruno mediante sublimazioni nel vuoto, alternate con numerose cristallizzazioni dal cloroformio e dal benzolo, i quali trattengono il pirone, molto più solubile, come sarà più dettagliattamente detto alla descrizione delle esperienze.

L'acido piromeconico puro. così ottenuto, è stato identificato rigorosamente con il prodotto ricavato per distillazione dell'acido meconico. Non solo l'analisi, l'aspetto, e le proprietà fisiche, ma tutto il contegno chimico, tanto di questo composto sintetico, quanto di suoi derivati, appositamente preparati, non lasciano dubbio alcuno sulla natura del corpo in parola, e perciò sull'interpretazione della reazione genetica sopra riferita.

Per analogia a quanto è registrato nella letteratura, sulle ossidazioni mediante perossido di idrogeno, non è da escludersi, che, assieme all'acido piromeconico, nella reazione sopra detta si formino pure, quantunque io non sia riuscito ad accertarne la presenza, altri ossiderivati del pirone, o composti poliossidrilici, o anche l'isomero dell'acido piromeconico, il 2-ossipirone:

$$\begin{array}{ccccc} H.C & - & O & - & C.OH \\ \| & & & & \| \\ H.C & - & CO & - & C.H \end{array}$$

E la formazione di tale composto pure io mi attendevo, dappoichè certamente, *a priori*, non si sarebbe potuto stabilire, quale delle posizioni, 2 o 3, del nucleo l'atomo di ossigeno eventualmente avrebbe occupato.

Forse ai metodi, da me seguiti per l'isolamento del mio prodotto, è da attribuirsi il fatto che si potè constatare la formazione del solo acido piromeconico, giacchè tali procedimenti sono stati adattati alle proprietà ben note di questo corpo, mentre non sappiamo quale contegno potrebbero mostrare eventuali altri derivati ossidrilici del pirone.

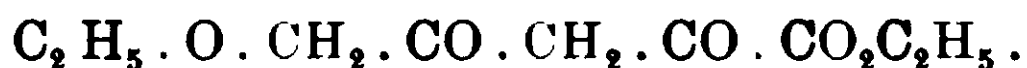
*
* *

Eteri propargilico ed acetolico — La preparazione del prodotto di partenza, per avere l'etere etilacetolico, e cioè dell'*etere etilpropargilico* [1] non può farsi che in bottiglie di ferro o di ac-

(1) Henry. Comptes rend. *93*, 422 (1881).

ciaio, quando si tratta di quantità alquanto rilevanti, dappoichè la potassa alcoolica concentratissima, che a lungo deve reagire con la tribromoidrina, forando i palloni di vetro, causerebbe inevitabilmente perdite sgradevoli. Riscaldando allora a fiamma diretta, non resta punto potassa inalterata, quand'anche l'alcool si limiti in modo da non superare il peso dell'alcali. La tribromoidrina può così essere trasformata a porzioni di $^1/_2$ chilogramma alla volta, quando la si faccia gocciolare, in getto lento e continuo, e si connetta la bottiglia di ferro altresì con un refrigerante grande ed efficace. Infine si lascia a ricadere ancora per mezz'ora, e si distilla direttamente tutto il liquido alcoolico, che contiene l'etere propargilico. Questo si depura passando per il sale d'argento, e si idrata in ultimo mediante soluzione di cloruro mercurico, secondo il metodo di Kutscheroff [1]. Da due chilogrammi di tribromoidrina non ricavai che grammi 90 di etere etilacetolico, cioè circa il 10 $^0/_0$ del rendimento teorico.

Etere ossietil-aceton-monoossalico

$$C_2H_5 . O . CH_2 . CO . CH_2 . CO . CO_2C_2H_5 .$$

Per ogni preparazione si impiegano grammi 3 di etere etilacetolico, che, mescolati con grammi 4,3 di ossaiato di etile, vengono fatti gocciolare sopra grammi 0,66 di sodio, sciolti preventivamente in alcool assoluto a 99,8, e contenuti in un palloncino a distillazione frazionata, che esternamente si raffredda con ghiaccio. Il liquido, che assume tosto una colorazione gialla e infine diviene rosso bruno, si lascia per qualche ora a riposo, in ghiaccio, e poscia se ne elimina il solvente, svaporando a pressione ridotta, a temperature inferiori a 40°, e con l'aiuto di un sottilissimo getto di aria secca. Il sale sodico residuale, costituito da una massa solida amorfa, di colore rosso-giallastro, attaccata fortemente alle pareti del palloncino, si riprende con pochissima acqua, in cui si scioglie, per riscaldamento, con grande facilità, e si addiziona di acido acetico concentrato, a goccie, fino a leggera reazione acida del liquido acquoso. Indi si dibatte, a 4-5 riprese, con porzioni di 30 50 cmc. di etere, che lentamente asporta il nuovo dichetone, il

[1] Berichte *17*. 14; cfr. anche Peratoner. Gazz. Chim. *24*. II. 41 (1894).

quale, dopo eliminazione del solvente, rimane come olio giallo-rossastro.

Per sottoporlo alla distillazione frazionata nel vuoto, conviene attendere, sino a quando si siano riuniti i prodotti di 6-8 preparazioni. La sostanza, rettificata, si presenta come olio appena giallognolo, che bolle a 135-140° sotto la pressione di 20 mm.

E' solubile nell'acqua ed in tutti i solventi organici, dei quali con difficoltà taluni l'asportano dalla soluzione acquosa.

All'analisi:

Sostanza gr. 0,2113; CO_2 gr. 0,4129, H_2O gr. 0,1336.

Calcolato per $C_9H_{14}O_5$: C % 53,46; H % 6,93.

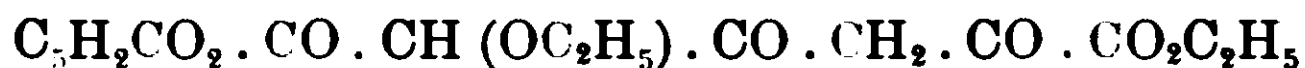
Trovato: C % 53,30; H % 7,00.

La sua soluzione acquosa dà con cloruro ferrico la colorazione rosso-ciliegia caratteristica degli 1-3-dichetoni, mentre l'acetato di rame ne precipita, all'istante, un bel sale ramico verde. Questo, ad onta che sia pure alquanto solubile in acqua, può depurarsi mediante lavaggi rapidi sul filtro.

Analisi: Sostanza gr. 0,4991; CuO gr. 0.0948.

Calcolato per $C_{18}H_{26}O_{10}Cu$: Cu % 13,54; Trovato 13,31.

Etere ossietil-aceton-diossalico.

$$C_5H_2CO_2 . CO . CH(OC_2H_5) . CO . CH_2 . CO . CO_2C_2H_5$$

Per ottenere questa sostanza, operai secondo la modificazione che apportarono Willstätter e Pummerer (¹), per la preparazione dell'etere xanto-chelidonico, al metodo prima seguito da Claisen.

Preparato, da 3 gr. di etere acetolico, come sopra fu detto, l'etere monossalico in un palloncino a distillazione frazionata, ed eliminata, nel vuoto, circa metà dell'alcool, si versano sul sale sodico, giallo-rossastro, ancora disciolto, grammi 4,5 di ossalato di etile che, riscaldando, si mescola col liquido bruno; e poscia si aggiunge una soluzione, ancora calda, di gr. 0,66 di sodio (1 atomo) in alcool a 99,8. Riscaldando indi a ricadere, prima a bagno maria, e poi in bagno di paraffina a 140-150°, per mezz'ora, si ottiene, dopo raffreddamento, una massa solida cristallina, bruna, assieme a poco liquido. Raccolto, lavato appena, e spremuto il solido, che

(¹) Berichte 37, 3740 (1904).

è assai solubile in tutti solventi, compresa l'acqua, lo si scioglie in una quantità di acido acetico, concentrato (50 %) e titolato, che è strettamente equivalente al peso del sale bruno, bisodico, del trichetone ricavato, avendo cura che il liquido risulti in tale modo quasi neutro. Dibattendo poscia questa soluzione bruna con molto etere, e a varie riprese, sino a che il solvente non asporti più nulla, si ottiene, dopo lo svaporamento dell'etere, il composto chetonico libero, in cristalli aghiformi, giallicci, che, essendo estremamente solubili nei varii solventi, non possono depurarsi per cristallizzazione.

Sottoponendoli però a sublimazione, a pressione ridotta (20 mm.), si elimina a 100° dapprima piccola quantità di un olio volatile, mentre il prodotto solido, che passa poi alla temperatura dei vapori di xilolo, non ne contiene più che tracce; da questo olio, solubile, può essere sceverato per cauto lavaggio con piccola quantità d'acqua, la quale simultaneamente discoglie anche buona porzione dei cristalli; e, ripetendo infine la sublimazione sulla sostanza depurata, questa si ottiene in piccoli cristalli aghiformi, incolori, o in scagliette lucenti, che, dopo soggiorno su acido solforico nel vuoto, fondono invariabilmente a 124-125°, mentre quando ad essi ancora aderisce olio, o se soggiornarono all'aria, hanno punti di fusione intermedî fra 85 e 115°.

All'analisi:

Sostanza gr. 0,3517; CO_2 0,6707; H_2O 0,1937.

Calcolato per $C_{13}H_{18}O_8$: C % 51,65 H % 5,96.

Trovato: » 52,01 » 6,12.

Il contegno di questa sostanza è quello di un trichetone 1.3.5, come ad es. dell'etere aceton-diossalico di Claisen. Infatti, il composto puro, incolore, assume con le basi immediatamente colorazione gialla, dovuta al xantosale, che appunto può ricavarsi solido, e che è una sostanza amorfa, intensamente gialla Con percloruro di ferro invece, al pari del prodotto Claisen, il nuovo chetone fus. a 124-125°, fornisce una colorazione verde sporca che col riposo diviene bruna-rossastra. Con acetato di rame ricavasi un sale verde.

L'anidrificazione del composto però, che per questa grande somiglianza col composto di Claisen, ritenevo ovvia, non riesce in nessun modo, dappoichè si ricava il prodotto inalterato, e fondente

previo disseccamento, a 124°, tanto riscaldando con acido cloridrico concentrato, in capsula, sino a secchezza, quanto a ricadere o in tubo chiuso a 110-120°, per varie ore. A 130° il contenuto dei tubi mostra accanto alla sostanza intatta, alquanta resina, la quale aumenta notevolmente col crescere della temperatura, sino alla distruzione completa della sostanza verso 150°. Da nessuna delle soluzioni cloridriche, portate a secco, potè aversi con cloruro ferrico l'indizio della formazione, neppure di tracce, di acido meconico o comenico, prodotti entrambi stabili all'azione dell'acido concentrato.

L'acido jodidrico, p. sp. 1,7, venne fatto reagire in eccesso con il trichetone per mezz'ora, a ricadere, e poi svaporato in capsula, a bagno maria.

Dal residuo, che è prodotto cristallino, colorato in bruno e frammisto a molto olio e resina, mediante lastra porosa si isolarono i cristalli, che decolorati con anidride solforosa, e ricristallizzati due volte da poca acqua, si presentavano sotto forma di tavolette lucenti, incolori, sublimabili, e fusibili a 104-105°. All'analisi questi diedero numeri che conducono alla composizione $C_7H_{12}O_4$.

Sostanza gr. 0,1922; CO_2 gr. 0,3684; H_2O gr. 0,1354

Calcolato per $C_7H_{12}O_4$: C % 52,52; H % 7,50

Trovato: » 52,28; » 7,83

La sostanza, decomponendo i carbonati, si rivela come carboacido, il quale deve essere bibasico, a giudicare da una titolazione con alcali, nella quale, però, non ebbi che valori molto approssimati.

Del resto, dall'insieme del suo comportamento, non resta più dubbio alcuno che il composto esaminato sia l'*acido pimelico normale* o eptandioico.

Acqua ossigenata e pirone — In un matraccio si disciolgono gr. 10 di pirone in 500 cmc. di acqua, vi si aggiungono gr. 15 di solfato ferroso e gr. 5 di acido solforico concentrato, e, dopo avere ben raffreddato in ghiaccio pesto, si fanno colare lentamente, ed evitando ogni riscaldamento, gr. 10,5 di perossido di idrogeno puro al 30 % (corrispondenti a gr. 3,5 di H_2O_2) diluiti preventivamente a 100 cmc. Si arresta l'aggiunta dell'ossidante, quando se ne sono consumati circa 96 98 cent. cub.

Dato il rendimento assai scarso in prodotto di ossidazione, è conveniente di procedere simultaneamente a parecchie preparazioni

simili, nelle quali, come è ovvio, una considerevole quantità di pirone va sacrificato; l'estrazione però si fa opportunamente in unica operazione.

Appena aggiunte le prime gocce di acqua ossigenata, si produce una intensa colorazione rosso-sangue nel liquido, colore che è persistente e va gradatamente aumentando. man mano che viene consumato perossido. Il matraccio turato indi si lascia in riposo, per non più di un'ora, e si iniziano, subito dopo, le operazioni per isolare l'ossipirone formatosi. A tale scopo io sono proceduto in due diversi modi che entrambi descriverò, notando fin d'ora che il primo, pur fornendo fin da principio un prodotto più puro. con punto di fusione netto, dà però un rendimento ancora meno felice del secondo.

I liquidi di colore rosso-sangue si alcalinizzano fortemente con ammoniaca concentrata, e. senza curarsi del precipitato minerale voluminoso che si forma, si fa passare per alcune ore, a freddo, simultaneamente una corrente di aria ed un'altra di ammoniaca gassosa. Poscia si continua a caldo il trattamento con i due gas, riscaldando dapprima blandamente a bagno maria, ed infine all'ebollizione. a ricadere. e prolungando l'operazione per parecchi giorni, onde ossidare e precipitare intieramente il sale di ferro.

Dopo filtrazione. eliminato l'idrato ferrico, si evapora il liquido sul bagno maria tirando tutto a secco. Il residuo bruniccio, contenente sempre molta resina, e deliquescente, si sublima nel vuoto, previo completo essiccamento sopra acido solforico, riscaldando il sublimatore a non più di 100 gradi. La volatilizzazione dell'ossipirone avviene, in queste condizioni. assai lentamente. talchè, per avere pochi decigrammi di cristalli, occorrono 5-6 ore, ma si consegue, per altro, il vantaggio, che non sublimano neppure tracce di piridone o di solfato ammonico, e che quindi il prodotto si ha subito in uno stato tale, da bastare una sola cristallizzazione dal benzolo per portarlo a purezza completa.

Da 30 grammi di pirone ebbi, per questa via. gr. 0,7 di prodotto puro.

Se vuole evitarsi il trattamento lungo con aria ed ammoniaca, nonchè il precipitato ingombrante dei prodotti ferrici, che malagevole rende la filtrazione dei liquidi, allora si possono estrarre questi direttamente con cloroformio, dopo averli aggiunti ancora

di una quantità di acido solforico uguale a quella impiegata per la reazione. Occorre dibattere a lungo (possibilmente in agitatore meccanico), e per lo meno a 15 riprese, con volumi di cloroformio, che non siano inferiori alla metà del liquido acquoso; disseccati quindi le soluzioni cloroformiche con qualche pezzetto di cloruro di calcio fuso, si concentrano a piccolissimo volume, sino a che per raffreddamento si depone una massa cristallina bruniccia, tuttavia fortemente impregnata di olio, resina e pirone inalterato. Questa si cristallizza ancora due volte da poco cloroformio, caldo e secco, ed indi si passa ad eguale trattamento, ripetuto per 3 volte, con benzolo, che lascia indietro molte resine, discioglie molto meglio, a freddo, il pirone, che non l'acido piromeconico, e permette a quest'ultimo di depositarsi, meno impuro, nella nota forma cristallina, però colorato ancora in giallo, fin bruno.

La sublimazione nel vuoto a 100°, che ora si fa seguire, fornisce un prodotto di bell'aspetto, bianco o anche giallino, ma tuttavia inquinato da pirone; per eliminare il quale, conviene lasciare esposto all'aria il sublimato, sino a che il pirone, deliquescente, siasi liquefatto; assorbito infine il liquido, spalmando i cristalli, da esso impregnati, sopra lastra porosa, si ricorre in ultimo ancora alla cristallizzazione ripetuta (2 volte) dal benzolo, e se il solido non dovesse essere candido, si rinnova la sublimazione, come sopra fu detto, e la susseguente cristallizzazione dal benzolo. In tale modo potei ricavare, da 40 grammi di pirone, poco più di grammo 1,5 di ossipirone puro.

L'acido piromeconico, estratto con l'uno o l'altro metodo, fondeva nettamente a 117-118°, come il prodotto ricavato dall'acido meconico. Tuttavia quel campione, che era stato ottenuto senza passare per il sale ammonico, è sembrato meno puro dell'altro, perchè a differenza di quello, si rammolliva qualche grado prima. Queste impurezze devono, in ogni caso, essere in tracce impercettibili, giacchè, da un canto, la mescolanza del detto campione con acido piromeconico puro (dal meconico), non fondeva diversamente da quest'ultimo, cioè a 117°; e dall'altro, all'analisi elementare ne ho avuto risultati teorici.

Sostanza gr. 0,2500; CO_2 gr. 0,4894; H_2O gr. 0,0830.

Calcolato per $C_5H_4O_3$: C % 53,57; H % 3,57.

Trovato: » 53,38; » 3,68.

Oltre che per queste proprietà, l'acido piromeconico sintetico venne identificato (con quello dall'acido meconico) per il suo comportamento di fronte al nitrito di etile ed all'acetato di diazonio-benzolo, coi quali reattivi fornì, rispettivamente, l'acido nitroso-dipiromeconico giallo, e l'idrazone rosso-sangue, decomponib. a 175°, entrambi descritti nella memoria precedente. Ne preparai infine, per azione del diazometano, l'etere metilico solido, che non colorava il percloruro di ferro, e che anche per le altre proprietà, punto di fusione, solubilità nei solventi, ecc., si mostrò perfettamente identico coi vari campioni di questo etere che, avendo ancora disponibili fin dal 1906, adoperai per il confronto.

Roma, 25 dicembre 1911.

L'analisi termica nei sistemi quaternari.
Nota I di N. PARRAVANO e G. SIROVICH.

(Giunta il 29 luglio 1911).

In questo primo lavoro ci occupiamo dei sistemi quaternari in cui i quattro componenti non formano nè composti nè cristalli misti, e indichiamo una delle vie che può portare a stabilire il diagramma. In lavori successivi in questione che nel caso mostreremo è possibile seguire altri metodi oltre quello che qui proponiamo, e discuteremo anche casi più complessi. Abbiamo poi in corso esperienze sulle leghe quaternarie di *Pb*, *Bi*, *Cd*, *Sn* per provare la legittimità della discussione di cui iniziamo in questa prima Nota io svolgimento.

La rappresentazione grafica di un sistema a quattro componenti può farsi a mezzo di un tetraedro regolare [1]: i vertici di questo rappresentano i componenti, gli spigoli i sistemi binari, le facce i ternari, i punti interni tutti i possibili miscugli quaternari. La composizione di questi è data dai valori delle perpendicolari abbassate da ogni punto interno alle facce del tetraedro. Evidentemente le lunghezze di queste perpendicolari non possono material-

[1] Vedi Schreinemakers, Z. Phys. Ch. *59* 641 (1907); id., *65* 553 e 586; id. *66* 687 e 699; id. *67* 551; id. *68* 83; id. *69* 557 (1909); id. *71* 109 (1910). — Chem. Zentral. 1911 *2* 348.

mente misurarsi nello spazio; ma questa difficoltà pratica si supera facilmente quando si conoscano i diversi mezzi che si hanno per rappresentare nel piano le figure nello spazio.

Nei sistemi binari e ternari i diagrammi di stato si costruiscono tenendo conto delle composizioni dei miscugli e delle temperature critiche di essi: si hanno così figure contenute nel piano per i sistemi binari, e nello spazio per i ternari. Con i sistemi quaternari non si può fare altrettanto e le deduzioni occorre qui trarle unicamente da considerazioni fatte sul tetraedro delle concentrazioni che abbiamo assunto a rappresentazione di essi.

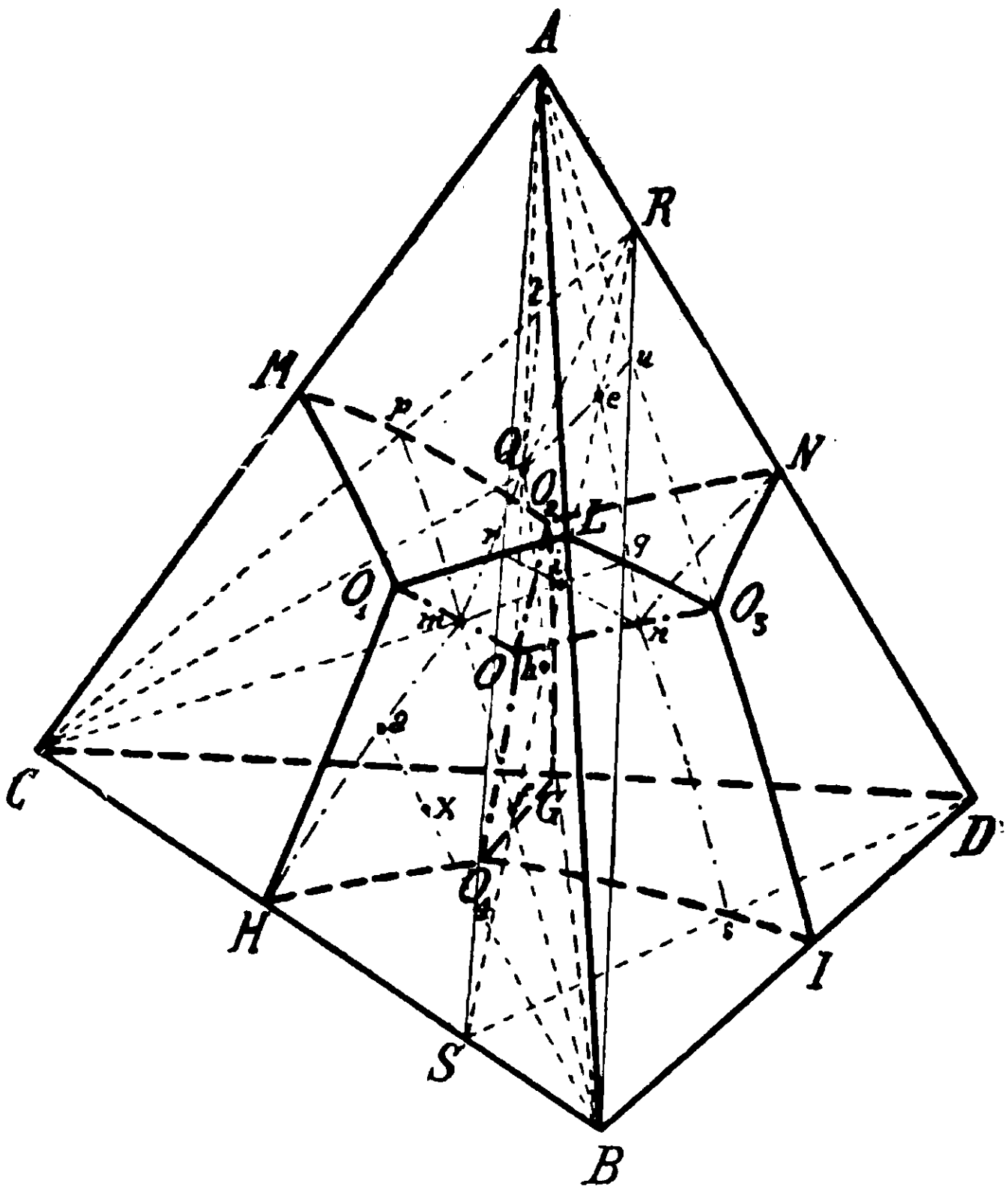



Fig. 1.

Siano A, B, C, D i quattro componenti che costituiscono il sistema quaternario rappresentato col tetraedro regolare segnato in fig. 1.

Nel caso più generale un liquido quaternario, nel cristallizzare, incomincia a solidificare separando prima un solo componente; poi,

a una certa temperatura, assieme a questo primo ne incomincia a separare un secondo, quindi, ad un'altra temperatura, un terzo, finchè in ultimo, alla temperatura eutettica, solidifica separando contemporaneamente tutti e quattro i componenti nello stesso rapporto in cui essi sono contenuti nel liquido. L'equilibrio del sistema perciò diventa successivamente trivariante, bivariante, monovariante, invariante, e il cammino di solidificazione del miscuglio, o, per meglio dire, le successive composizioni che acquista il liquido nel solidificare, dovranno essere comprese in uno spazio quando si separa un solo solido, dovranno trovarsi su di una superficie quando si ha separazione di due solidi, e dovranno acquistare un valore unico e ben definito durante la separazione di quattro f si. Quest'ultimo valore corrisponde alla composizione dell'eutettico quaternario.

L'interno del tetraedro è perciò costituito di quattro spazi $AMO_1LO_3NO_2O$, $BIO_3LO_1HO_4O$, $CHO_4GO_2MO_1O$, $DGO_2NO_3IO_4O$ i quali contengono i miscugli che incominciano a solidificare separando rispettivamente uno dei componenti A, B, C, D. Questi quattro spazi sono limitati da sei superficie di separazione secondaria MO_1OO_2, LO_3OO_1, NO_2OO_3, GO_4OO_2, IO_4OO_3, HO_4OO_1 che contengono miscugli i quali incominciano a solidificare separando contemporaneamente due componenti, e cioè rispettivamente A e C, A e B, A e D, C e D, B e D, B e C. Le sei superficie di separazione secondaria si incontrano a tre a tre nelle curve di separazione terziaria O_1O, O_2O, O_3O, O_4O che indicano le composizioni dei miscugli che incominciano a solidificare separando tre solidi, e cioè rispettivamente ABC, ACD, ABD, CBD; e infine le quattro curve terziarie si incontrano nell'eutettico quaternario che dà la composizione del liquido che durante la solidificazione separa sempre tutti e quattro i componenti.

Prendiamo ora in esame un miscuglio liquido x compreso nello spazio $BIO_3LO_1HO_4O$. Abbassandosi la temperatura, quando incomincia la solidificazione incomincia a separarsi B. Mentre che B si separa, il miscuglio varia di composizione lungo la Bx verso a, perchè solo su questa rettaè soddisfatta la condizione che nel miscuglio ancora liquido resta inalterato il rapporto fra i tre componenti A, C, D che non si separano. Giunta la composizione in a sulla superficie HO_1OO_4, si inizia la separazione secondaria di B e C, con che, mentre

B e C cristallizzano, nel liquido resta inalterato il rapporto fra A e D. La composizione del liquido varia perciò ora lungo la Ham, perchè Ham è l'intersezione del piano CBx, in cui son compresi miscugli che contengono tutti A e D nello stesso rapporto, colla superficie HO_1OO_4 di separazione secondaria di B e C. Giunto il liquido in m incomincia a separarsi anche A, e la composizione allora si sposta lungo la curva O_1O di separazione terziaria di B, C ed A muovendosi da m verso O. In O il liquido solidifica mantenendo costante la sua composizione durante tutto il tempo della solidificazione.

I sei spazi di separazione primaria possono venir divisi ciascuno in tre parti a mezzo di superficie coniche le quali, avendo il vertice nel vertice del tetraedro che rappresenta il componente che solidifica primariamente, hanno le generatrici poggiate sulle linee di separazione terziaria, e quindi dividono ognuno di questi spazi in tre parti individuanti ciascuna i miscugli che separano secondariamente una stessa coppia di componenti. I miscugli che stanno sulle falde di queste superficie non presentano separazione secondaria; quelli che si trovano sulla retta intersezione delle tre superficie coniche non presentano nè separazione secondaria nè terziaria, perchè giungono direttamente alla composizione dell'eutettico dopo aver separato un solo componente.

Il tetraedro può considerarsi diviso nei sei spazi ABO_1OO_3. ACO_2OO_1 , ADO_3OO_2 , BCO_4OO_1 , CDO_4OO_2 , DBO_4OO_3 dalle superficie coniche ora dette: i miscugli contenuti in ciascuno di questi tetraedri separano secondariamente e rispettivamente AB , AC , AD , BC , CD , DB. Si può anche immaginare il tetraedro diviso in quattro piramidi aventi per basi le facce del tetraedro e per vertice comune l'eutettico quaternario: i miscugli compresi in ognuna di queste piramidi separano tutti gli stessi componenti con separazione terziaria, e precisamente i componenti rappresentati dai vertici della base della piramide.

I miscugli che si trovano sulle superficie di separazione secondaria non danno separazione primaria; quelli che stanno sulle curve di separazione terziaria non danno separazione nè primaria nè secondaria; ed infine il miscuglio che ha la composizione dell'eutettico quaternario solidifica come una sostanza unica.

Tutti i miscugli che hanno la composizione sopra una stessa retta passante per un vertice del tetraedro iniziano la separazione secondaria alla stessa temperatura, e tutti i miscugli che separano secondariamente gli stessi componenti e che giacciono sopra uno stesso piano, passante per i vertici del tetraedro rappresentanti i componenti che si separano secondariamente, iniziano la separazione terziaria alla stessa temperatura. Perciò tutti i punti che si trovano su piani passanti per gli spigoli del tetraedro e per l'eutettico quaternario rappresentano miscugli che non danno separazione terziaria e che passano direttamente dalla separazione di due componenti alla separazione di tutti e quattro.

Indicate così le proprietà principali dei miscugli riguardo alla loro posizione nel tetraedro delle concentrazioni, vediamo come l'analisi termica può condurci a determinare le superficie, le linee e i punti singolari contenuti nel tetraedro stesso

E' necessario però premettere alcune considerazioni circa le isoterme nei sistemi qnaternari, perchè qui le isoterme non sono linee come nei sistemi ternari, ma superficie.

Partiamo da una temperatura tanto alta che tutti i possibili miscugli quaternari siano liquidi, e facciamola abbassare. Ai punto di solidificazione del componente con punto di fusione più elevato — supponiamo che questo sia A — prende origine una superficie di liquido, la quale, col successivo abbassarsi della temperatura viene ad attorniare A in modo da tagliare le facce del tetraedro nelle rispettive linee di liquido dei tre sistemi ternari di cui fa parte A. Continuando ad abbassarsi la temperatura si giunge al punto di solidificazione di un altro componente, p. es. B, e allora, seguitando a sottrarre calore, la superficie di liquido viene ad essere costituita di due falde, una attorniante A e una B. Queste falde vanno via via allontanandosi dal vertice da cui hanno preso origine e si muovono l'una verso l'altra. Altre falde della stessa superficie prendono origine ai punti di solidificazione degli altri componenti e si muovono verso l'interno del tetraedro.

Queste falde, muovendosi reciprocamente incontro, vanno a toccarsi, e il primo contatto avviene sullo spigolo che rappresenta il sistema binario con eutettico a punto di fusione superiore agli altri. In seguito esse falde si intersecano a due a due, e le

loro intersezioni descrivono le superficie di separazione secondaria. Successivamente tre delle falde vengono ad incontrarsi in uno stesso punto, e questo primo incontro ha luogo su di una faccia del tetraedro in corrispondenza dell'eutettico ternario con temperatura di fusione superiore a quella degli altri eutettici ternari. In seguito le falde medesime incontrandosi a tre a tre anche negli altri eutettici ternari descrivono le curve di separazione terziaria, finchè in ultimo esse vanno a scomparire nel punto rappresentante l'eutettico quaternario.

Se si conoscesse in ogni istante la forma di questa superficie di liquido, si conoscerebbero perfettamente gli equilibri nel sistema quaternario. Infatti ogni miscuglio comincerebbe a solidificare quando venisse ad essere investito, per così dire, dalla superficie di liquido, e si muoverebbe lungo una retta separando un solo solido In seguito, quando la linea d'intersezione di due falde della superficie di liquido venisse a toccare questa retta, il nostro liquido inizierebbe la separazione secondaria e si muoverebbe su di un piano mantenendo però sempre la sua composizione anche sulla intersezione delle due falde ora dette. Quando poi per il punto rappresentante il liquido venisse a passare una terza falda, il liquido inizierebbe la separazione terziaria e manterrebbe la composizione sul punto d'intersezione delle tre falde finchè verrebbe ad essere stretto, per così dire, fra le altre due falde della superficie di liquido e presenterebbe la separazione di tutti e quattro i componenti.

Praticamente però, per conoscere il sistema quaternario basterà sapere la posizione delle superficie di separazione secondaria, delle linee di separazione terziaria, del punto rappresentante l'eutettico, e più ancora un numero sufficiente di superficie isoterme.

Per raggiungere questo scopo ci possiamo servire dello studio di sezioni piane tagliate nel tetraedro; su queste sezioni si incontrano le intersezioni del piano di sezione con le superficie di separazione secondaria e con le superficie coniche sopra ricordate. Di tutte le sezioni piane del tetraedro che si possono immaginare, alcune meglio si prestano allo studio che ci siamo prefisso. Noi perciò tratteremo delle sezioni fatte con piani passanti per uno spigolo del tetraedro, di quelle passanti per un vertice e parallele

ad uno spigolo, ed infine di quelle parallele ad una faccia del tetraedro.

In questa prima nota ci occupiamo della prima specie di sezioni.

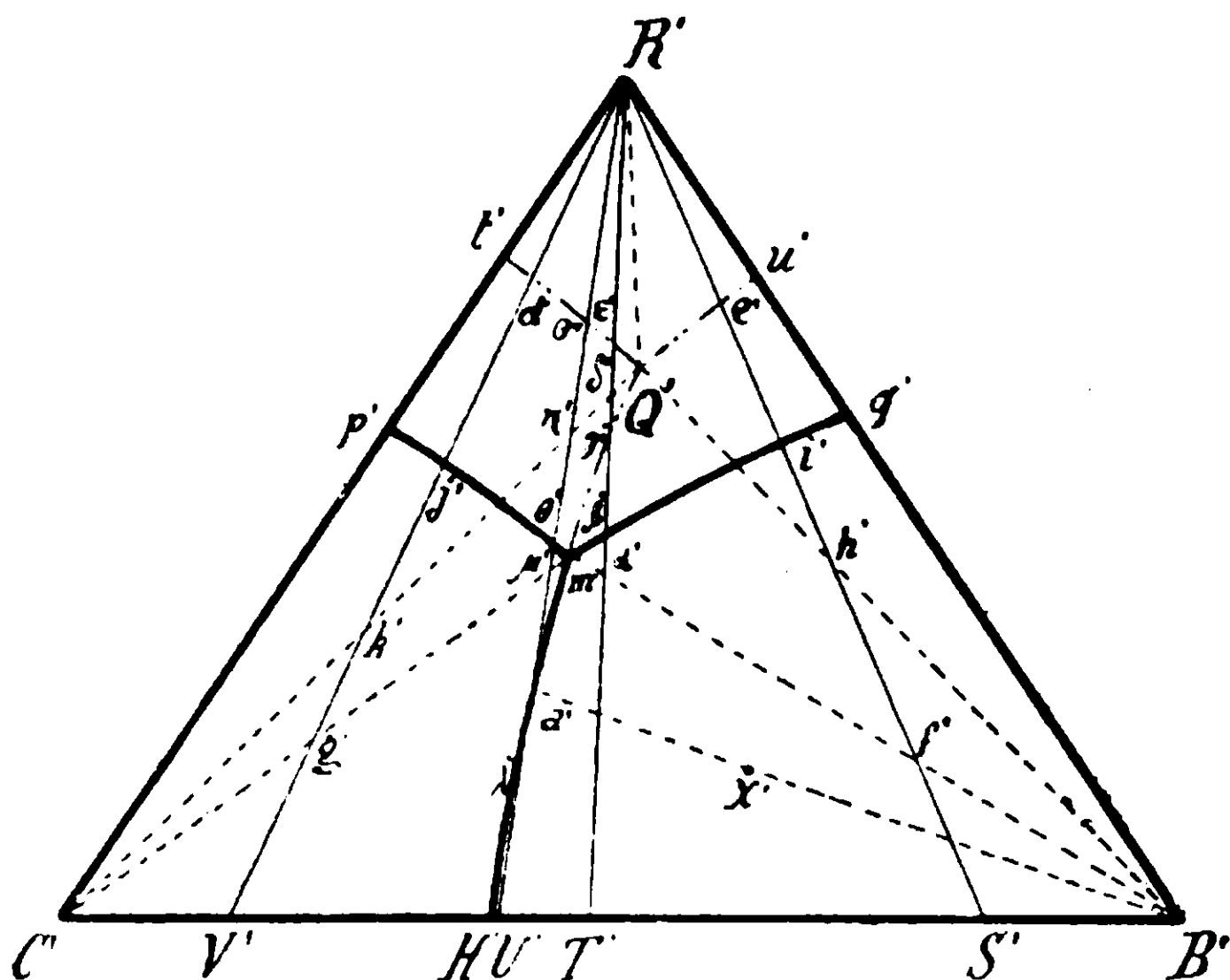



Fig. 2.

Supponiamo di fare una sezione a mezzo di un piano passante per lo spigolo CB ed il punto x.

Questa sezione incontra lo spigolo AD in R e si presenta come un triangolo isoscele il cui vertice R rappresenta un miscuglio che contiene le quantità $\frac{AR}{AD}$ di D e $\frac{RD}{AD}$ di A. Rappresentiamo in fig. 2 questo triangolo e chiamiamo con lettere con apici i punti corrispondenti a quelli indicati nel tetraedro con lettere senza apici.

Ogni punto interno del triangolo rappresenta un miscuglio quaternario di cui è facile determinare la composizione con le solite regole che valgono per i sistemi ternari.

Nel triangolo $C'B'R'$ si notano diverse linee e punti singolari; le linee $p'm'$, $q'm'$, $H'm'$, che sono le intersezioni del triangolo stesso con le superficie di separazione secondaria, il punto m' che

è il punto di incontro della curva OO_1 di separazione terziaria col piano di sezione, le curve $t'Q'$, $m'Q'$, $u'Q'$ che sono le linee di intersezione con le superficie coniche, ed il punto Q' che è il punto d'incontro della congiungente A con O con il piano di sezione.

Note queste linee e questi punti singolari per un certo numero di sezioni unitamente a quelle linee isoterme che più ci interessano nelle sezioni stesse, è risolto il problema di stabilire il diagramma del sistema quaternario.

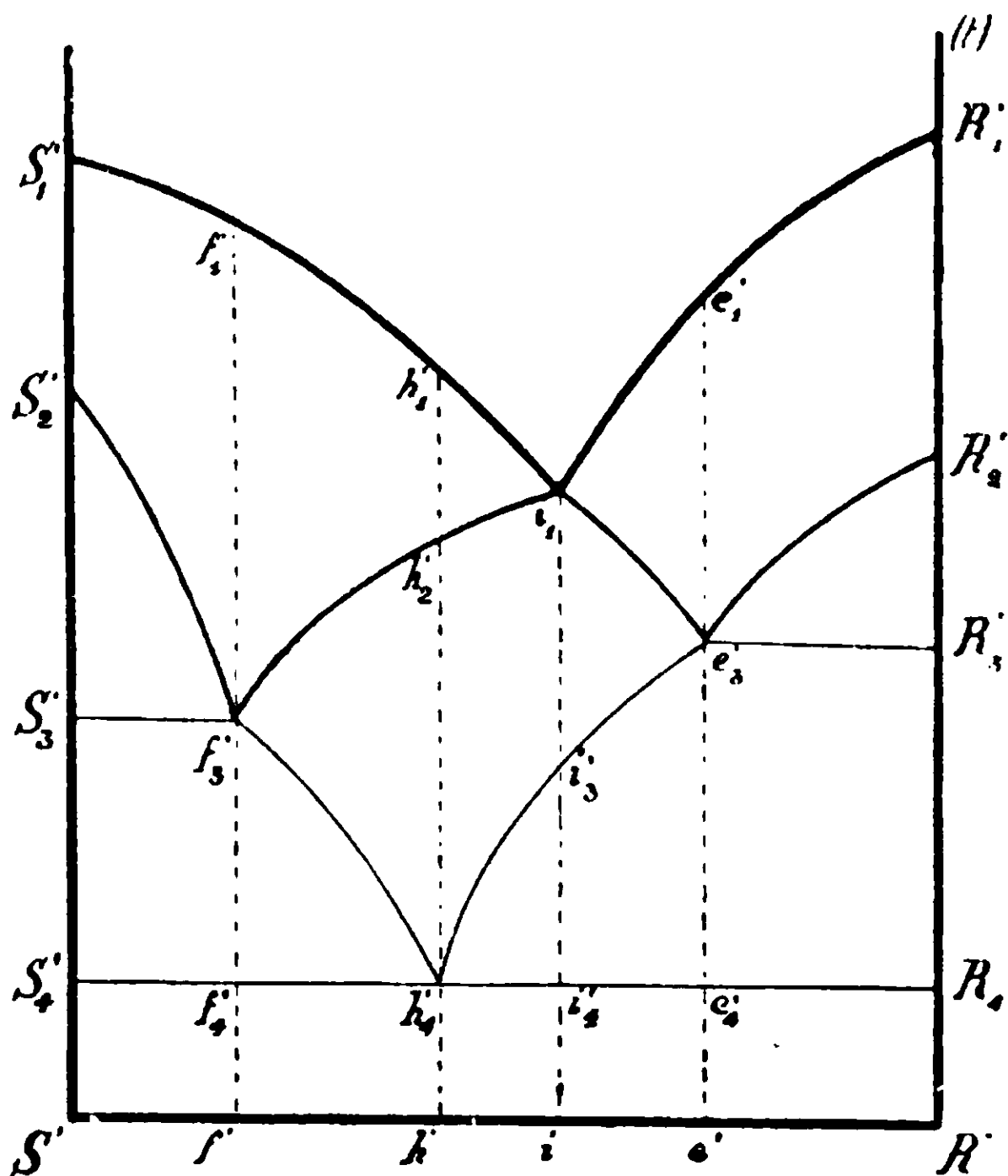



Fig. 3.

Procediamo perciò all'esame di sistemi come $C'B'R'$ a mezzo di sezioni del tipo, ad es., di $R'S'$, e di queste sezioni descriviamo il diagramma concentrazioni-temperature. Per la sezione $R'S'$ il diagramma è quello della fig. 3.

La curva di cristallizzazione primaria discende da S'_1 a i_1 e da qui risale a R'_1 — (chiamiamo con lettere con indici le temperature a cui corrispondono gli inizi delle diverse separazioni nei singoli miscugli, temperature che, come si sa, sono date da gomiti o fermate sulle curve di raffreddamento). In-

fatti i miscugli compresi fra S' ed i' separano primariamente B, e siccome essi vanno via via impoverendosi in percentuale di B debbono presentare l'inizio della separazione primaria a temperatura sempre più bassa. Giunta la composizione del miscuglio in i' non si ha più seperazione primaria, ma la solidificazione incomincia con separazione secondaria, perchè i' trovasi sopra una delle superficie di separazione secondaria. Lo stesso vale per il ramo $R'_1 i'_1$; solo che qui il primo componente a separarsi è A.

La curva di cristallizzazione secondaria è costituita di quattro rami: uno discende da S'_2 a f'_3, uno da f'_3 si innalza a i'_1, un terzo da i'_1 discende a e'_3, ed un quarto da e'_3 sale fino a R'_2. Che così debba essere si comprende facilmente.

Il miscuglio S che sta sul lato CB del tetraedro presenta separazione secondaria di C e B alla temperatura dell'eutettico binario H. A partire da S la temperatura di inizio della cristallizzazione secondaria deve abbassarsi, perchè, dovendosi sempre avere separazione secondaria di B accanto a C — essendo che i miscugli fra S ed f, dopo la separazione primaria, portano la loro composizione sulla superficie di separazione secondaria HO_4OO_1 (fig. 1) —, e iniziandosi la separazione secondaria nei miscugli successivi da liquidi nei quali la percentuale complessiva dei due componenti B e C va gradatamente diminuendo — perchè la composizione di essi varia da H ad m —, la separazione secondaria dovrà incominciare a temperatura sempre più bassa. Il miscuglio f, che dopo la separazione primaria porta direttamente la sua composizione nel punto m sulla curva O_1O di separazione terziaria, non presenta separazione secondaria, ed il punto f'_3 è perciò un minimo sulla curva di cristallizzazione secondaria Tra f ed i la temperatura di inizio della separazione secondaria si eleva di nuovo: infatti dopo la separazione primaria i miscugli portano la loro composizione sulla superficie di separazione secondaria LO_3OO_1 (fig. 1), dove ha luogo separazione secondaria di B ed A, e la percentuale complessiva di questi due componenti va crescendo nei successivi miscugli da f ad i, perchè la composizione dei rispettivi liquidi da cui si inizia la separazione secondaria varia da m ad i.

I miscugli fra i ed e (fig. 1) danno pure separazione secondaria di A e B; ma siccome essi portano la loro composizione da i ad

n, e quindi vanno successivamente impoverendosi in percentuale complessiva di A e B, debbono iniziare la separazione secondaria a temperatura sempre più bassa. Il miscuglio e non dà separazione secondaria perchè porta la sua composizione nel punto n della linea di separazione terziaria direttamente dopo la separazione primaria.

La linea di cristallizzazione secondaria deve in ultimo innalzarsi nuovamente, perchè i miscugli fra e ed R (fig. 1) dopo la separazione primaria portano la loro composizione sulla superficie di separazione secondaria NO_2OO_3 in punti compresi fra n ed N, e dovendo quindi essi separare secondariamente A e D vanno successivamente arricchendosi in percentuale complessiva di questi componenti.

In R (fig. 1) il solido che si separa secondariamente è l'eutettico N del sistema binario AD, e quindi R'_2 (fig. 3) rappresenta la temperatura eutettica di A e D.

La curva di cristallizzazione terziaria si presenta invece costituita di un segmento di orizzontale $S'_3f'_3$, di un ramo discendente da f'_3 ad h'_4, di un ramo ascendente da h'_4 ad e'_3 e di un secondo segmento di retta orizzontale $e'_3R'_3$. Infatti i miscugli fra S ed f (fig. 1) danno origine a liquidi i quali portano la loro composizione tutti nello stesso punto m dove si inizia la separazione terziaria, per tutti alla stessa temperatura. I miscugli fra f ed h — essendo h l'intersezione di RS con QB — dopo la separazione secondaria portano la loro composizione in punti della curva di separazione terziaria O_1O compresi fra m ed O, e siccome vanno diminuendo in percentuale complessiva di A, B e C — che sono i componenti che si separano terziariamente — debbono iniziare la separazione terziaria a temperatura sempre più bassa. Il miscuglio h, che si trova nel piano passante per AB e Q e quindi per O, non presenta separazione terziaria, ma passa direttamente dalla separazione di due componenti a quella di tutti e quattro. Il punto h'_4 è quindi un minimo.

I miscugli fra h ed e, dopo la separazione secondaria, portano la loro composizione lungo il tratto On della curva O_3O di separazione terziaria, e quindi, dovendo separare terziariamente A, B e D, debbono iniziare la separazione terziaria a temperatura sempre più alta. I miscugli fra e e R presentano di nuovo separazione

terziaria alla stessa temperatura, perchè, dopo la separazione secondaria. essi portano tutti la loro composizione nel punto n della linea O_3O di separazione terziaria.

Tutti i miscugli quaternari presentano la separazione di quattro solidi alla stessa temperatura che è la temperatura eutettica del sistema; perciò la linea di cristallizzazione quaternaria è l'orizzontale $S'_4R'_4$ passante per h'_4.

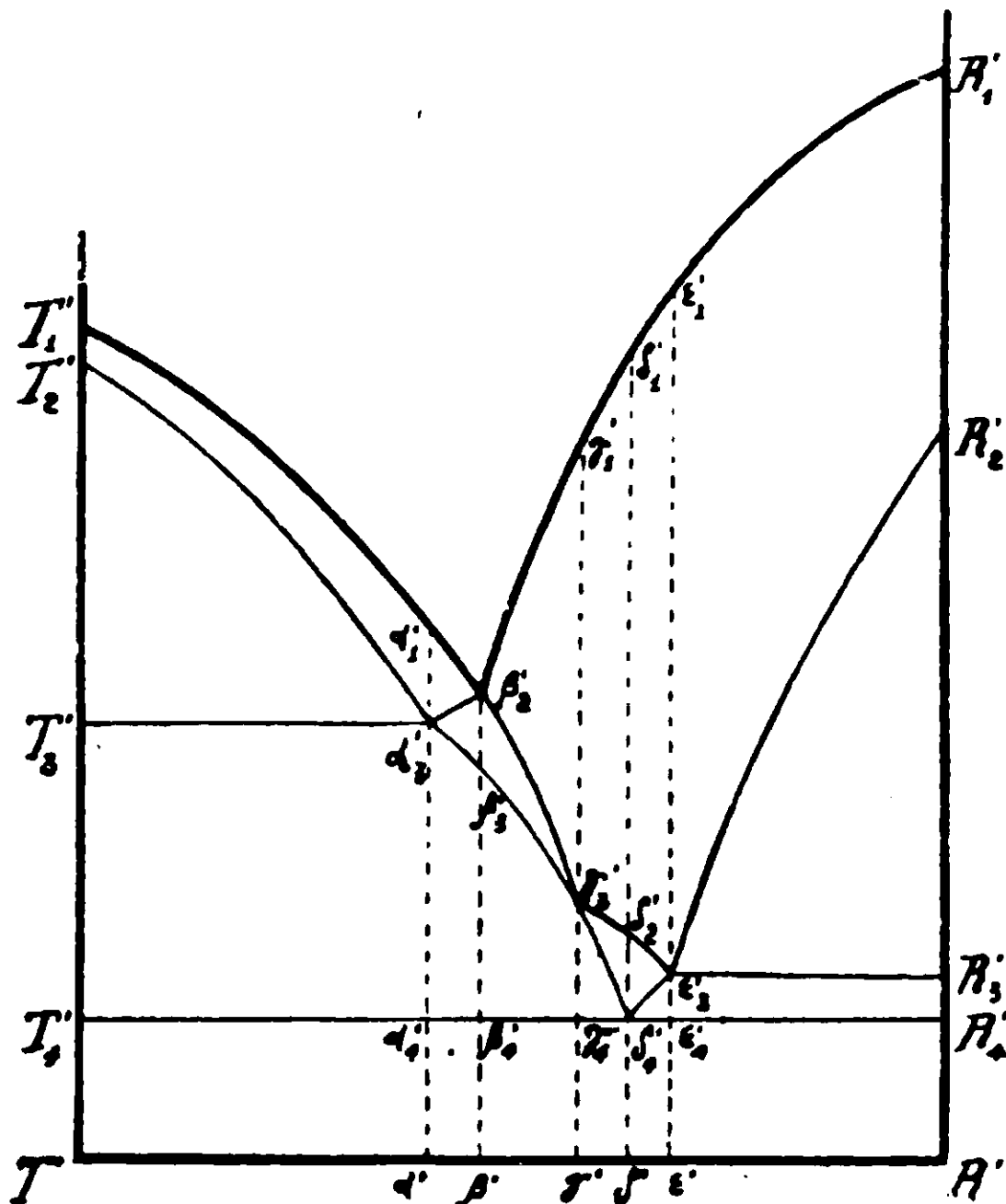



Fig. 4.

L'aspetto del diagramma della sezione $R'S'$ (fig. 2) varia quando questa cambia di posizione e si sposta nel triangolo pur mantenendosi sempre a passare per R'. Per brevità non staremo a dedurre la forma che queste sezioni vanno successivamente assumendo, ma ci limiteremo a dare senz'altro in fig. 4 e 5 i diagrammi delle sezioni $R'T'$ e $R'U'$, le quali sono caratteristiche perchè rappresentano il tipo delle sezioni che incontrano rispettivamente le curve $t'Q'$, $m'Q'$. $m'q'$. e $t'Q'$, $p'm'$, $m'H'$. Ai di là di H' le sezioni tornano ad essere simili alla $R'S'$.

Tutte queste sezioni del sistema $C'B'R'$ passanti per R' hanno delle caratteristiche comuni. La curva di cristallizzazione secon-

daria parte per tutte dalla stessa temperatura, perchè i punti *S'T'U'* si trovano tutti sul sistema binario *CB* e quindi iniziano la separazione di due solidi alla temperatura dell'eutettico binario *CB*, mentre invece la curva di cristallizzazione primaria si va abbassando dal punto di fusione di *B* — quando la sezione coincide con *R'B'* — all'eutettico binario — quando la sezione è *R'H'* —, per poi rialzarsi al punto di fusione di *C* quando la sezione coincide con *R'C'*.

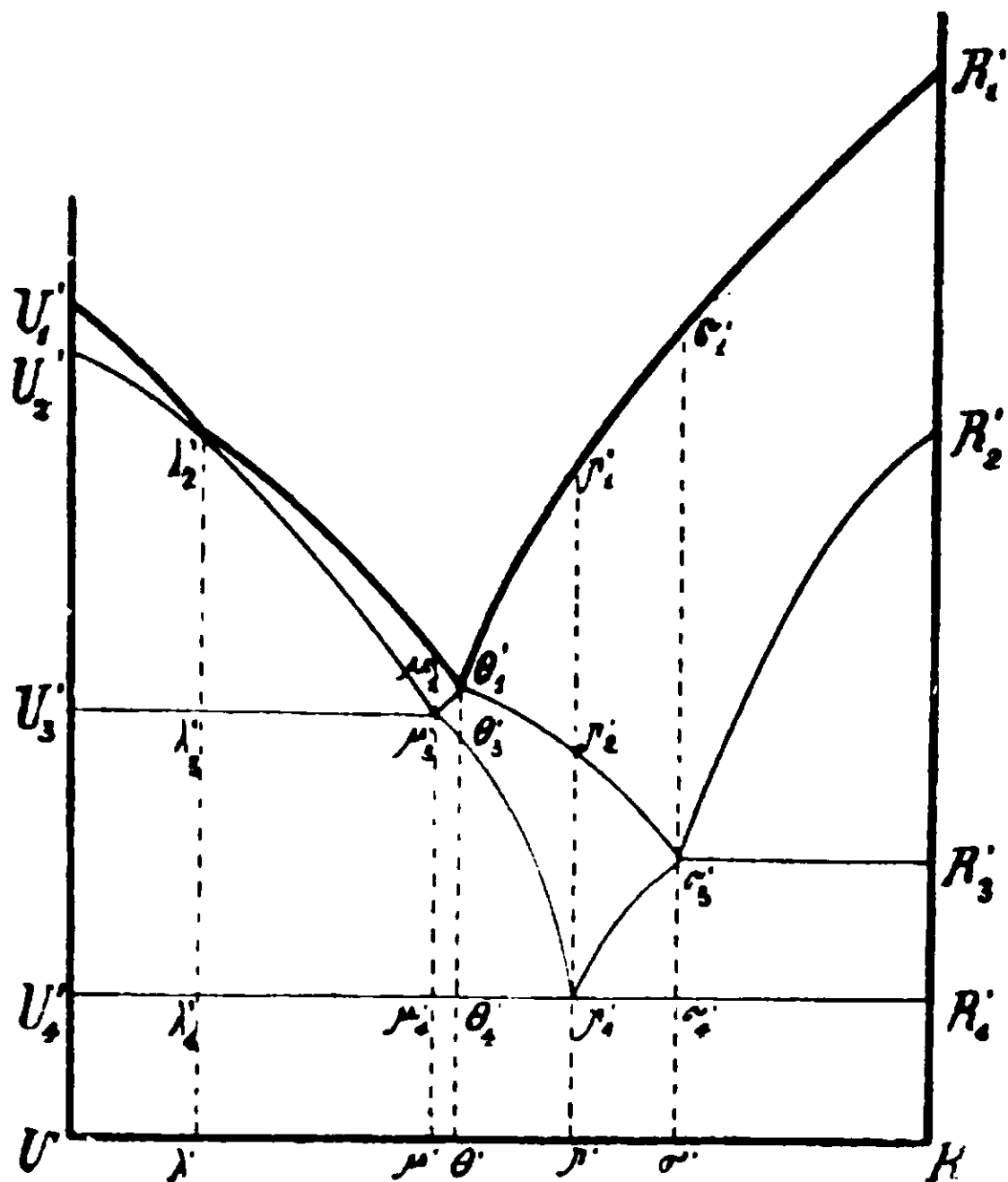



FIG. 5.

Le rette indicanti l'inizio della separazione terziaria, e che si trovano a sinistra di chi guarda le sezioni in parola, sono tirate tutte alla stessa temperatura, perchè i miscugli compresi nel campo *C'm'B'* presentano l'inizio della separazione terziaria tutti alla stessa temperatura: essi infatti, dopo la separazione secondaria, portano tutti la loro composizione nello stesso punto *m'* appartenente alla curva di separazione terziaria.

L'orizzontale di separazione quaternaria è tirata per tutte le sezioni alla stessa temperatura, perchè essa rappresenta la temperatura eutettica del sistema quaternario.

Il punto h'_4 — che prende origine dal punto h' di intersezione della retta $R'S'$ con la retta $B'Q'$. e che con lo spostarsi della sezione si porta da B' a Q' — si trova prima a sinistra di i'_4, poi viene a coincidere con i'_4, e quindi si porta a destra, si avvicina a e'_4 e lo tocca nell'istante in cui e' tocca Q': nel momento in cui h'_4 tocca e'_4, e'_3 si porta su e'_4. Che così sia si comprende facilmente considerando la RS come intersezione dei due piani CRB e ASD: spostare RS da B verso C significa far ruotare il piano RSD intorno ad AD in modo da portare B verso C; perciò il punto n — che indica le composizioni che assumono i miscugli sopra Re all'inizio della separazione terziaria - si sposta da n verso O, e quindi la separazione terziaria si inizia a temperatura sempre più bassa. finchè, giunto n in O — ossia, giunta la $R'S$ a passare per Q' — la separazione terziaria scompare, e dopo la secondaria si ha subito la quaternaria. Questo importa che i punti h'_4, e'_4 ed e'_3 coincidano.

Notiamo infine che in tutte le sezioni, R'_1 e R'_2 sono costanti perchè R'_1 è la temperatura a cui inizia la separazione primaria il miscuglio R, e R'_2 è la temperatura a cui lo stesso miscuglio R inizia la separazione secondaria, ossia la temperatura eutettica del sistema binario AD.

Ragionamenti simili a quelli che abbiamo fatti per le sezioni passanti per R si potrebbero ripetere per quelle passanti per C o per B, oppure parallele ad uno dei lati; ma noi per brevità li omettiamo.

Si comprende ora che con l'aiuto delle dette sezioni si può disegnare nello spazio il solido di cristallizzazione del sistema CBR. Una volta conosciuti i solidi di cristallizzazione di un conveniente numero di sezioni del tetraedro, lo studio del sistema quaternario sarebbe completato perchè si potrebbero tracciare le superficie di separazione secondaria, le curve di separazione terziaria, l'eutettico, e un numero qualsivoglia di superficie isoterme. Scopo nostro però non è solo di arrivare a stabilire il diagramma del sistema quaternario, ma anche e sopratutto di arrivare a definirlo con un numero relativamente piccolo di esperienze.

Per raggiungere questo scopo è opportuno rilevare alcune proprietà delle superficie di cristallizzazione delle sezioni del tetraedro.

In figura 6 è disegnato il solido di cristallizzazione del sistema

ternario *CBR* con la guida delle sezioni rappresentate in figure 3, 4 e 5.

La superficie di cristallizzazione primaria è formata di tre falde discendenti dai punti C'_1, B'_1, R'_1 al punto m'_3. Queste tre falde si tagliano lungo tre curve $H'_1m'_3$, $q'_2m'_3$, $p'_2m'_3$, di cui le proiezioni sul piano $C'B'R'$ sono le tre curve indicate con le stesse lettere senza indice.

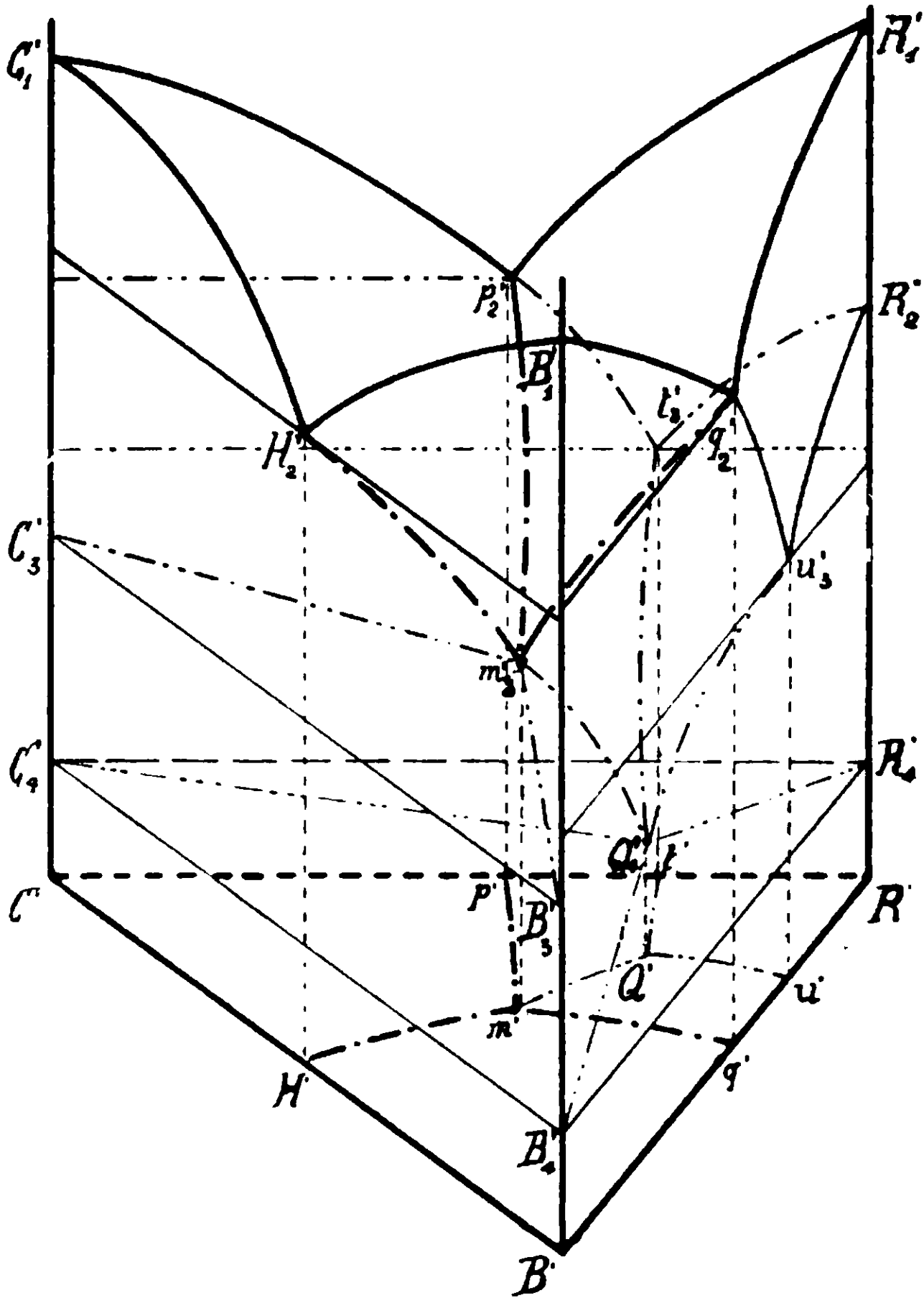



Fig. 6.

La superficie $B'_1H'_2m'_3q'_2$ è la superficie di cristallizzazione primaria di *B*, la superficie $C'_1p'_2m'_3H_2$ quella di *C*, la superficie $R'_1q'_2m'_2p'_2$ quella di *A*. In una sezione come quella che noi abbiamo tirata attraverso al tetraedro *ABCD* non s' incontra perciò separazione primaria di *D*, perchè il piano *CBR* non passa per lo

spazio in cui son contenuti i miscugli che separano primariamente D. E neppure s' incontra separazione secondaria di C e D, e di B e D, perchè il piano sezione non taglia gli spazi CDO_4OO_2 e DBO_4OO_3.

I miscugli contenuti nel campo $BHmq$ dopo aver separato B possono separare secondariamente B e C oppure B ed A: separano B e C quelli compresi nel campo BHm, B ed A quelli contenuti nel campo Bmq. Per quel che riguarda le superficie di separazione secondaria, in generale si può dire che, se miscugli insistenti sopra una stessa retta — appartenente a un certo sistema di rette — iniziano una qualsiasi cristallizzazione in uno stesso punto, cioè danno luogo a liquidi che all'inizio di una stessa separazione portano la loro composizione in uno stesso punto del tetraedro, le superficie di separazione corrispondenti a quel certo sistema di rette sono superficie rigate le cui generatrici sono parallele al piano delle concentrazioni. Ora i miscugli che separano primariamente B, se compresi sopra una stessa retta uscente da B, presentano l'inizio della separazione secondaria nello stesso punto; perciò le superficie di cristallizzazione secondaria dopo la primaria di B debbono essere superficie rigate, e precisamente elicoidali. Le generatrici di queste superficie si appoggiano da una parte alla verticale per B, e dall'altra alle curve $H'_2m'_3$ e $q'_2m'_3$. La superficie di cristallizzazione secondaria di C e di B dopo la primaria di B sarà perciò una superficie elicoidale discendente dalla orizzontale per H'_2 alla retta $B'_3m'_3$, e la superficie di cristallizzazione secondaria di A e B dopo la primaria di B sarà una superficie elicoidale discendente dalla orizzontale per q'_2 alla stessa retta $B'_3m'_3$.

Con ragionamenti analoghi si vedrebbe che i miscugli nel campo HmC presentano separazione secondaria di C e B dopo la primaria di C, e la relativa superficie di cristallizzazione è una superficie elicoidale di cui le generatrici si abbassano dalla orizzontale per H'_2 alla orizzontale $C'_3m'_3$ appoggiandosi alla verticale per C' ed alla curva $H'_2m'_3$. La superficie di cristallizzazione secondaria di C ed A dopo la primaria di C, per i miscugli nel campo Cmp, è una superficie elicoidale discendente dalla orizzontale per p'_2 alla retta $C'_3m'_3$ le generatrici della quale si appoggiano alla verticale per C' e alla curva $p'_2m'_3$.

I miscugli con separazione primaria di A possono dare separazione secondaria di A e D. A e B, A e C a seconda che sono compresi rispettivamente nei campi $R't'Q'u'$, $u'Q'm'q'$. $t'Q'm'p'$. Le relative superficie di cristallizzazione non sono rigate. La prima di esse si abbassa da R'_2, temperatura dell'eutettico binario AD, a Q'_4. perchè i miscugli del campo a cui essa si riferisce, allontanandosi da R, si impoveriscono in percentuale complessiva di A e D, e quindi la separazione secondaria di A e D si inizia a temperatura sempre più bassa; la seconda partendo da $p'_2m'_3$, e la terza da $q_2'm'_3$ vanno anch'esse abbassandosi verso Q'_4.

Le tre superficie in parola si tagliano a due a due lungo le curve $t'_3Q'_4, u'_3Q'_4, m'_3Q'_4$. le proiezioni delle quali sul triangolo delle concentrazioni sono le curve indicate con le stesse lettere senza indici.

Passiamo ora a vedere quali particolorità presentano le superficie di separazione terziaria facendo notare anzitutto che nella sezione di cui trattiamo non si ha separazione terziaria di BC e D, perchè il piano CBR non taglia la piramide $OBCD$.

La separazione di ABC la presentano tutti i miscugli nel campo CQB compreso nella piramide $OABC$. Qui però dobbiamo distinguere tre diversi campi: CmB, CmQ, BmQ. CmB, compreso nello spazio BCO_4OO_1. contiene miscugli che danno separazione terziaria di ABC dopo la secondaria di BC; per questi miscugli la separazione terziaria si inizia per tutti quando la composizione del liquido è giunta in m, e la superficie di cristallizzazione terziaria deve perciò essere il piano $C'_3B'_3m'_3$, il quale necessariamente deve passare per m'_3 — punto d'incontro delle tre superficie di cristallizzazione primaria —, perchè m incomincia a cristallizzare separando i tre componenti ABC.

Le superficie di cristallizzazione terziaria dei miscugli nei campi CmQ e BmQ sono invece superficie elicoidali di cui le generatrici si abbassano rispettivamente dalle orizzontali $C'_3m'_3$ e $B'_3m'_3$ alle rette $C'_4Q'_4$ e $B'_4Q'_4$ appoggiandosi alle verticali per C e per B ed alla curva $m'_3Q'_4$. Infatti in CmQ la separazione terziaria avviene dopo la secondaria di A e C e tutti i miscugli sopra una stessa retta uscente da C portano la composizione sullo stesso punto della O_1O all' inizio della separazione terziaria, e allo stesso modo in BmQ la separazione terziaria avviene dopo la se-

condaria di A e B e tutti i miscugli su una stessa retta uscente da B portano la composizione sullo stesso punto della O_1O all'inizio della separazione terziaria.

La separazione terziaria di ACD la presentano tutti i miscugli del triangolo CQR perchè compresi nella piramide $OACD$; però in CtQ la separazione terziaria avviene dopo la secondaria di A e C, e in RtQ dopo la secondaria di A e D. Le superficie di cristallizzazione terziaria corrispondenti ai campi ora detti sono due superficie elicoidali, di cui le generatrici, partendo dalla orizzontale per t'_3, vanno alle orizzontali $C'_4Q'_4$ e $R'_4Q'_4$ mantenendosi poggiate rispettivamente alle verticali per C e per R da una parte, e alla curva $t'_3Q'_4$ dall'altra.

Infine separazione terziaria di ABD la presentano i miscugli in BQR, e di questi quelli in BuQ dopo separazione secondaria di A e B, e quelli in RuQ dopo separazione secondaria di A e D. Le rispettive superficie di cristallizzazione terziaria sono due superficie elicoidali, di cui le generatrici discendono dalla orizzontale per u'_3 alle rette $B'_4Q'_4$ e $R'_4Q'_4$ poggiandosi rispettivamente alle verticali per B e per R ed alla curva $u'_3Q'_4$.

La superficie di cristallizzazione quaternaria è un piano, perchè questa si compie sempre alla stessa temperatura. Nella fig. 6 questo piano è $C'_4R'_4B'_4$ che contiene necessariamente il punto Q'_4, perchè, come già sappiamo, il miscuglio Q passa direttamente dalla separazione primaria alla quaternaria: esso piano contiene quindi anche le rette $C'_4Q'_4$, $B'_4Q'_4$ e $R'_4Q'_4$.

Vediamo ora come è possibile utilizzare le proprietà messe in rilievo per costruire le curve $H'm'$, $Q'm'$, $u'Q'$, $t'Q'$, che assieme alle linee $m'p'$ e $m'q'$ maggiormente ci interessa conoscere nel nostro triangolo sezione, e dalla conoscenza di queste linee risalire poi al diagramma del sistema quaternario.

Per disegnare la linea $H'm'$ basta determinare due sezioni passanti per R' — p. es. $R'S'$, $R'V'$ (fig. 2) —, tirare rispettivamente per B' e C' rette che passino per i punti dei segmenti $S'f'$ e $V'g'$ i quali rappresentino miscugli inizianti la seperazione secondaria alla stessa temperatura, e trovare le intersezioni delle rette corrispondenti: queste intersezioni sono precisamente punti della curva $H'm'$. Le rette per f' e g', miscugli che non presentano separazione secondaria e corrispondono perciò ad un minimo sulla rela-

tiva curva di cristallizzazione della sezione $R'S'$, individuano il punto m'.

Per tracciare la curva $m'Q'$ si congiungono con rette uscenti rispettivamente da B' e da C' i punti dei segmenti $f'h'$ e $g'k'$ che rappresentano miscugli inizianti la separazione terziaria alla stessa temperatura. Le intersezioni delle rette corrispondenti si trovano sulla curva che si vuol tracciare. I miscugli rappresentati dai punti h' e k' individuano il miscuglio rappresentato dal punto Q. h' e k' nou presentano seperazione terziaria e corrispondono quindi ad minimo sulla relativa curva di cristallizzazione della sezione $R'S'$.

Tutto questo perchè $H'm'$ e $Q'm'$ sono le proiezioni sul triangolo delle concentrazioni rispettivamente delle curve $H'_2m'_3$ e $m'_3Q'_4$ determinate dalle intersezioni delle superficie elicoidali di cristallizzazione secondaria e terziaria di cui le generatrici poggiano sulle verticali per B' e C'.

Analogamente si possono descrivere le curve $Q't'$ e $Q'u'$ date dalle proiezioni delle intersezioni delle superficie elicoidali di cristallizzazione terziaria aventi le generatrici passanti rispettivamente per le verticali per C' e R', e per B' e R'.

Un'altra particolarità della sezione $C'B'R'$ dobbiamo notare. Se si sperimenta sempre con la stessa quantità in peso dei diversi miscugli, dovendo questi dare origine tutti a liquidi che portano in ultimo la loro composizione in O la quantità di liquido presente quando si inizia la separazione quaternaria varia linearmente in ogni direzione che parte da Q e si porta verso i lati del triangolo CBR. Siccome la solidificazione di O avviene a temperatura costante, se si misurano i tempi di fermata eutettica per ogni miscuglio e queste durate di arresto si portano come ordinate sui punti che rappresentano i miscugli, si ottiene una piramide triangolare il cui vertice trovasi sulla verticale per Q.

Il diagramma delle fermate di seperazioue quaternaria della sezione $R'S'$ sarà perciò un triangolo col vertice sulla verticale per h', e così pure il diagramma delle formate della sezione $R'V'$ sarà un triangolo col vertice sulla verticale per k'. I punti h' e k' possono così determinarsi anche geometricamente. Trovati h' e k' basta tirare le rette $B'h'$ e $C'k'$ per ottenere con la loro intersezione il punto Q'.

Se la sezione CBR si sposta nel tetraedro, pur mantenendosi sempre passante per lo spigolo CB, il solido di cristallizzazione varia da quello qui descritto. Se il piano CBR si sposta verso la faccia CBA, il punto R'_1 si porta sempre più in alto fino a giungere al punto di fusione di A; contemporaneamente si portano più in alto m'_3, p_2', q'_2, i quali, quando R viene a coincidere con A, debbono rappresentare rispettivamente le temperature eutettiche del sistema ternario ABC e dei binari AC ed AB. C'_1 e B'_1 restano costanti.

In relazione vengono a variare le superficie di cristallizzazione. Il punto Q e le curve Qt e Qu si spostano verso il vertice R fino a coincidere con esso. Nello stesso tempo scompare la superficie di cristallizzazione secondaria $R'_2t'_3Q'_4u'_2$ e le superficie $p'_2m'_3Q'_4t'_3$, $q'_2m'_3Q'_4u'_3$ diventano superficie elicoidali a generatrici orizzontali poggiate alla verticale per R che ora è diventato A. La superficie di cristallizzazione terziaria diventa un piano, e la quaternaria viene a mancare.

Se invece il punto R si sposta verso D, in un certo momento succede che m viene a coincidere con O. Allora il punto Q che si è andato a mano a mano avviciaandosi ad O va a coincidere pure con O, la curva mQ scompare completamente, il punto m'_3 va a coincidere con Q'_4, il piano $C'_3B'_3m'_3$ col piano $C'_4B'_4R'_4$, e scompaiono quindi le superficie di cristallizzazione terziaria $c'_3m'_3Q'_4C'_4$ e $B'_3m'_3Q'_4B'_4$.

Seguitando il piano CBR a portarsi verso D si arriva ad un punto in cui esso può tagliare tutte le superficie di separazione secondaria. Il solido di cristallizzazione si presenta allora alquanto diverso da quello segnato in fig. 6. La forma che esso assume può però essere facilmente dedotta da quel che si è detto discutendo la fig. 6.

Quando il piano CBR muovendosi verso D si è posto in modo da non tagliare la superficie NO_2OO_3, allora il solido di cristallizzazione si presenta di nuovo come quello disegnato in fig. 6; solo sulle superficie che fanno capo alla verticale per R' si ha separazione di D invece che di A.

Stabiliti i diagrammi di due sezioni per CB, una verso A e una verso D, possiamo conoscere O, le curve O_2O, O_3O, il numero di isoterme che a noi più piace sulla superficie NO_2OO_3 e quindi

anche questa superficie. Difatti se si seguano sulla sezione verso A — p. es. CBR (fig. 1) — le linee Qt, Qu e le isoterme di separazione secondaria comprese nel campo $QuRt$ corrispondenti alle temperature di cui vogliamo determinare lè isoterme sulla superficie AO_2OO_3, e sulla sezione verso D le curve corrispondenti a quelle tracciate sulla sezione CBR. e si tirano delle superficie coniche col vertice rispettivamente in A e in D e le generatrici poggiate su curve corrispondenti, le intersezioni di queste superficie individuano curve giacenti sulla superficie NO_2OO_3. Perciò le superficie coniche passanti per curve isoterme individuano con le loro intersezioni isoterme giacenti sulla detta superficie, e le superficie coniche passanti per Qt e Qu e le corrispondenti ad esse danno senz'altro con le loro intersezioni le curve O_2O e O_3O. Resta così perfettamente determinato anche il punto O.

Questo punto però può facilmente trovarsi indipendentemente dalle curve O_2O e O_3O inquantochè esso deve stare sulla intersezione delle rette partenti rispettivamente da A e da D e passanti per Q e l'analogo di Q sulla sezione verso D, e questi punti possono facilmente ricavarsi, come abbiamo visto, dai tempi di fermata eutettica.

La sezione CBR concorre a fare anche conoscere altre superficie di separazione secondaria, perchè serve infatti ad individuare le curve Hm, pm, qm. La sezione analoga tirata verso D individua curve corrispondenti, le quali giacciono una sulla superficie su cui giace Hm e le altre due sulle superficie di separazione secondaria tagliate da essa sezione.

Segnando sulle sezioni le isoterme di cristallizzazione primaria, queste possono essere adoperate a disegnare nel tetraedro le superficie di cristallizzazione primaria.

A mezzo di sezioni simili passanti per gli altri spigoli del tetraedro si comprende ora che si può arrivare a descrivere tutte le superficie di separazione secondaria. le isoterme su di esse — le quali isoterme appartengono anche alle superficie isoterme di cristallizzazione primaria — e un conveniente numero di isoterme di cristallizzazione primaria sufficienti per disegnare le corrispondenti superficie.

Notiame infine che per descrivere il solido di cristallizzazione corrispondente alla sezione CBR ci siamo serviti fra gli altri anche

del diagramma della sezione RS del sistema CBR; ora la retta RS appartiene anche al sistema ADS: si vede perciò che, operando accortamente, nei sistemi quaternari può venir ridotto di molto il numero di miscugli da sottoporsi all'analisi termica per arrivare a conoscere il diagramma del sistema quaternario.

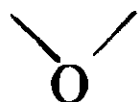
Vedremo come si può operare con sezioni di tipo diverso da quello qui descritto.

Roma — Istituto Chimico della R. Università

Sull'azione del pentacloruro difosforo sugli ossiazocomposti.

Nota di G. CHARRIER e G. FERRERI.

(*Giunta il 9 luglio 1911*).

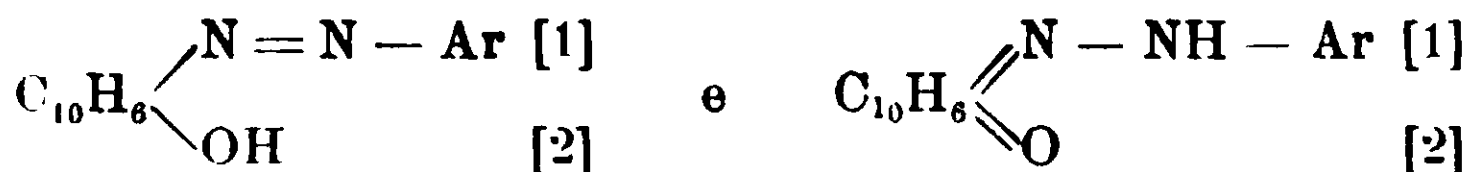
Kekulé e Hidegh [1] facendo agire il pentacloruro di fosforo sull'ossiazobenzolo ottennero ua composto da essi considerato come ossiazossibenzolo $C_6H_5 - N - N - C_6H_4OH$ (con ponte O tra i due N).

Wallach e Belli [2] usarono più tardi questa reazione per caratterizzare l'ossiazobenzolo, e Wallach e Kiepenheuer [3] poi confermarono la formola $C_{12}H_{10}N_2O_2$, data da Kakulé e Hidegh, e considerarono come una conferma della struttura attribuita a questo composto, il fatto, che per l'azione del sodio sulla soluzione alcoolioa di questo corpo si riotteneva l'ossiazobenzolo.

Heumann e Paganini [4] riprendendo questa reazione dimostrarono erronee le osservazioni precedenti, e misero in chiaro che per azione del pentacloruro di fosforo sull'ossiazobenzolo, come sui suoi omologhi o-, *m*- e *p*-toluolazofenol. si formano due composti diversi: il cloroazocomposto risultante dalla sostituzione dell'ossidrile coll'alogeno, e l'etere fosforico dell'ossiazocomposto impiegato nella reazione, etere fosforico che Kekulé e Hidegh avevano erroneamente considerato come ossiazossibenzolo.

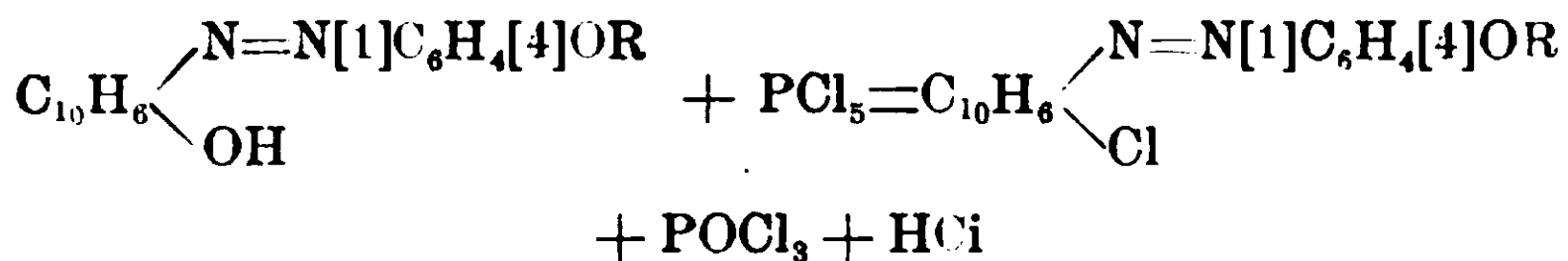
(1) B. *3*, 235 (1870).
(2) B. *13*, 526 (1880).
(3) B. *14*, 2617 (1881).
(4) B. *23*, 3550 (1890); *24*, 365 (1891).

Noi abbiamo ripreso lo studio di questa reazione. e descriviamo ora i risultati ottenuti facendo agire il pentacloruro di fosforo su alcuni ossiazocomposti provenienti dalla copulazione del β-naftol coi cloruri di *o*- e *p*-anisildiazonio e di o- e *p*-fenetildiazonio.

È noto che gli ossiazocomposti che si ottengono per azione dei sali di diazonio sul β-naftol sono ortoderivati; essi possono esser rappresentati con le due forme tautomere seguenti, la prima di vero azocomposto e la seconda di *o*-chinonidrazone:

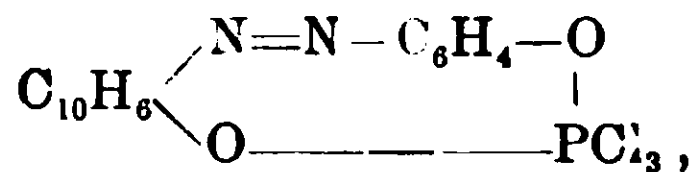
$$C_{10}H_6\begin{cases} N = N - Ar & [1] \\ OH & [2] \end{cases} \quad e \quad C_{10}H_6\begin{cases} N - NH - Ar & [1] \\ O & [2] \end{cases}$$

ma hanno tendenza, secondo Auwers [1], a entrare in reazione colla prima, per il fatto che l'anello chinonico tende a trasformarsi nell'anello aromatico, tendenza verificata da uno di noi anche in un caso riguardante *o*-amidoazocomposti [2].

Ciò premesso, noi abbiamo osservato che i composti preparati dalla *p*-anisidina e dalla *p*-fenetidina reagiscono con pentacloruro di fosforo lasciandosi sostituire l'ossidrile con un atomo di cloro conformemente all'equazione:

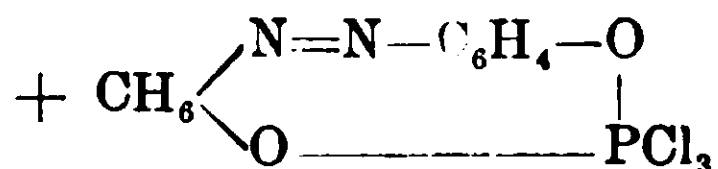
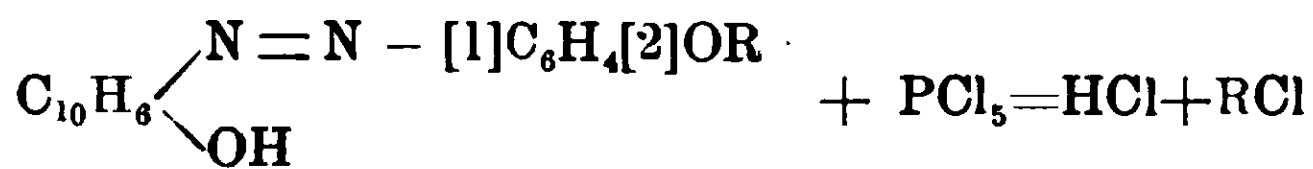
$$C_{10}H_6\begin{cases} N{=}N[1]C_6H_4[4]OR \\ OH \end{cases} + PCl_5 = C_{10}H_6\begin{cases} N{=}N[1]C_6H_4[4]OR \\ Cl \end{cases} + POCl_3 + HCl$$

mentre che quelli preparati dall'*o*-anisidina e dalla *o*-fenetidina si comportano in modo affatto diverso.

Infatti in questo caso non si forma ossicloruro di fosforo, ma si svolgono acido cloridrico e cloruro di metile o di etile. e contemporaneamente si ottiene un composto, contenente fosforo e cloro, pochissimo stabile e non avuto ancora allo stato puro. il quale per azione dell'acqua dà *o*-ossifenilazo-β-naftol. Per farsi un qualche concetto della formazione di quest'ultimo composto, alla sostanza contenente fosforo si potrebbe forse attribuire in modo tutt'affatto preliminare. la formula

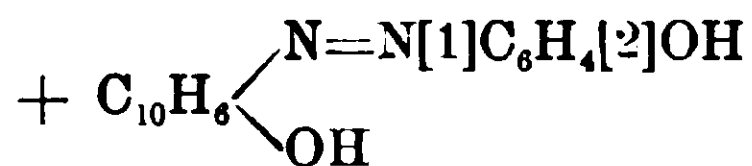
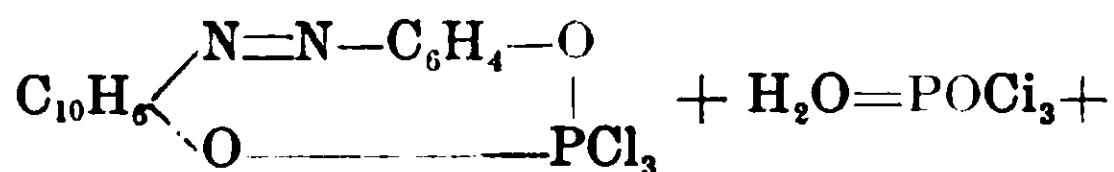
(1) A. *360*, 11 (1908).
(2) G. *40*, II, 132 (1910).

$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=}N-C_6H_4-O \\ O\text{————————}PCl_3\end{cases},$$

ammettendo che essa sostanza si produca in virtù dell'equazione:

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=N-[1]C_6H_4[2]OR \\ OH\end{cases} + PCl_5{=}HCl{+}RCl$$

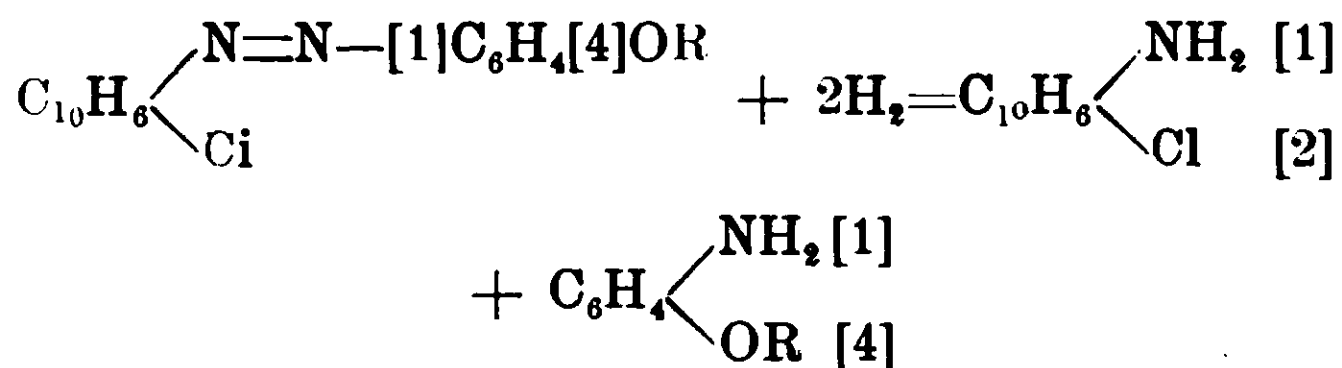
$$+\ CH_6\begin{cases}N{=}N-C_6H_4-O \\ O\text{————————}PCl_3\end{cases}$$

e che per azione di una molecola di acqua dia origine all'*o*-ossifenilazo-β-naftol:

$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=}N-C_6H_4-O \\ O\text{————————}PCl_3\end{cases} + H_2O{=}POCl_3 +$$

$$+\ C_{10}H_6\begin{cases}N{=}N[1]C_6H_4[2]OH \\ OH\end{cases}$$

Nell'azione del pentacloruro di fosforo su tutti gli ossiazocomposti studiati si formano inoltre in seguito a reazioni secondarie piccole quantità di composti infusibili, fosforati, di cui continuiamo lo studio.

I cloroazocomposti che descriviamo in questa nota costituiscono i primi termini di una serie non ancora conosciuta: essi contengono il cloro in posizione 2 nel nucleo naftalinico e l'azogruppo in posizione 1: per azione dei riducenti infatti si scindono facilmente in 2-cloro-1-naftilamina e nel *p*-amidofenol sostituito corrispondente secondo lo schema:

$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=}N-[1]C_6H_4[4]OR \\ Cl\end{cases} + 2H_2{=}C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\ [1] \\ Cl\ \ [2]\end{cases}$$

$$+\ C_6H_4\begin{cases}NH_2\,[1] \\ OR\ [4]\end{cases}$$

Una cloroazonaftalina venne ottenuta da Zincke [1] per azione della fenilidrazina sull'α-dicloro-β-chetonaftalina, ma contiene secondo questo chimico il cloro in posizione 1 e l'azogruppo in po-

[1] B. *21*, 3540 (1888).

sizione 2: è cioè $C_{10}H_6\langle{}^{Cl\ [1]}_{N = N - C_6H_5\ [2]}$.

o-anisilazo-β-naftol $C_{10}H_6\langle{}^{N=N[1]C_6H_4[2]OCH_3\ [1]}_{OH\ [2]}$

Si ottiene questo composto per azione del cloruro di *o* anisil diazonio sul β-naftol in soluzione alcalina.

Si separa sotto forma di un precipitato rosso che cristallizzato dall'alcool costituisce finissimi aghi di color giallo-rossi con rifless dorati fondenti a 178°.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O_2$
Carbonio	73,26	—	73.38
Idrogeno	5,07	—	5,03
Azoto	—	10,13	10,07

Solubile discretamente nel cloroformio e nel benzolo, si scioglie invece poco nell'alcool a caldo, pochissimo a freddo. È pure poco solubile nella benzina. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione rosso violetta.

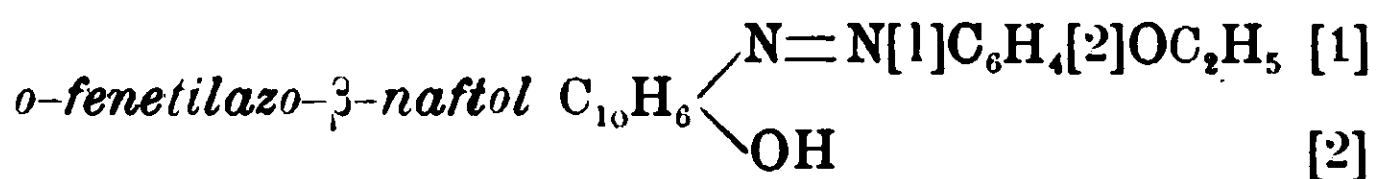
Per azione di una molecola di pentacloruro di fosforo su una molecola di o-anisolazo-β-naftol e decomponendo con acqua il prodotto della reazione, si forma l'o-ossifenilazo-β-naftol, secondo l'equazione che è stata già scritta; il cloruro di metile, che contemporaneamente si produce, venne caratterizzato trasformandolo in metilmercaptano e questo in composto mercurico.

Per eseguire la reazione, si mescolano accuratamente le due sostanze finamente polverizzate, e si scalda la miscela a bagnomaria sino a cessazione dello sviluppo di acido cloridrico. La massa non si fonde, ma si mantiene polverosa; soltanto il colore passa al verde-scuro. Trattando poi con acqua avviene una lenta reazione (quando non vi sia eccesso di pentacloruro e la reazione abbia proceduto bene) che si avverte dal fatto che il colore della sostanza dal verde nero passa al rosso: questo composto rosso è appunto l'o-ossifenilazo-β-naftol, impuro per piccola quantità di *o*-anisilazo-β-naftol che non ha reagito e di un composto contenente fosforo, di cui non ci occupiamo nella presente nota. Per separarlo da queste sostanze si scioglie a caldo in una soluzione di idrato sodico allo

8 %, si filtra all'ebollizione per impedire la separazione del sale sodico, e quindi si decompone quest'ultimo con acido solforico diluito.

Si separa così allo stato libero l'ossiazocomposto (il ricavo in prodotto greggio arriva all'85 % della teoria) che si può ottenere cristallizzato in larghe tavole di color verde-cantaride dall'etere acetico. Ricristallizzato dall'alcool ordinario si fonde a 193°.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O_2$
Carbonio	72,44	—	72,72
Idrogeno	4,77	—	4,54
Azoto	—	10,17	10,60

o-fenetilazo-β-naftol $C_{10}H_6\begin{cases} N{=}N[1]C_6H_4[2]OC_2H_5 & [1] \\ OH & [2] \end{cases}$

Questo composto si ottiene analogamente all'*o*-anisilazo-β-naftol sostituendo al cloruro di *o*-anisildiazonio il cloruro di *o*-fenetildiazonio. Cristallizza dall'alcool in minutissime fogliette rosso-ranciato con riflessi dorati, fondenti a 138°.

I. Gr. 0,2167 di sostanza diedero gr. 0,5882 di anidride carbonica e gr. 0,1110 di acqua.

II. Gr. 0,1984 di sostanza diedero cc. 17 di azoto (H_0 = 728,94 t = 15°), cioè gr. 0,019298.

Cioè su cento parti:

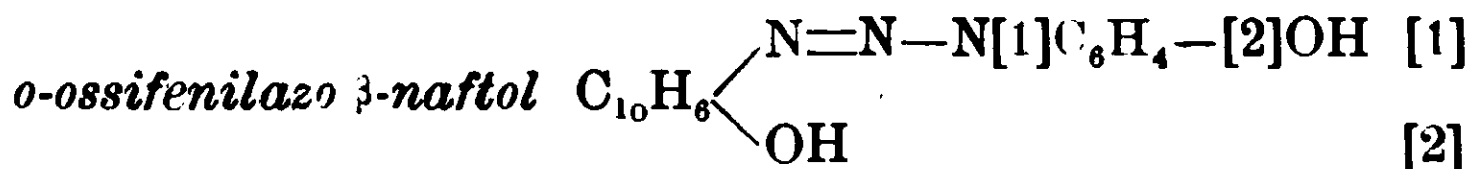
	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_2$
Carbonio	74,02	—	73,98
Idrogeno	5,69	—	5,47
Azoto	—	9,67	9,58

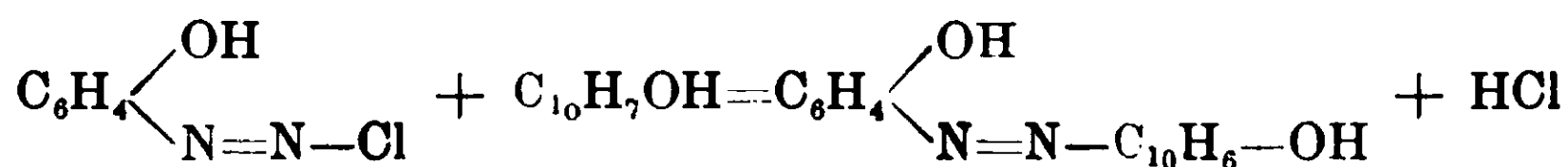
Come il corrispondente *o*-anisilderivato, è poco solubile nell'alcool caldo, pochissimo nel freddo; poco solubile in benzina, molto negli altri solventi organici. Si scioglie nell'acido solforico conc. con colorazione rosso-violetta.

Per azione di una molecola di pentacloruro di fosforo si ottiene lo stesso *o*-ossifenilazo-β-naftol, fondente a 193°, preparato partendo dall'o-anisilazo-β-naftol.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O_2$
Carbonio	72,30	—	72,72
Idrogeno	4.63	—	4.54
Azoto	—	10,92	10,60

Il cloruro di etile che contemporaneamente si forma nella reazione, venne caratterizzato trasformandolo in etilmercaptano e quindi in composto mercurico.

o-ossifenilazo β-naftol $C_{10}H_6\begin{cases} N{=}N{-}N[1]C_6H_4{-}[2]OH & [1] \\ OH & [2] \end{cases}$

L'*o*-ossifenilazo-β-naftol che si forma nell'azione del pentaclo ruro di fosforo sui due ossiazocomposti descritti sopra, è identico con quello che si può preparare facendo agire il cloruro di o-ossifenildiazonio sul β-naftol in soluzione alcalina secondo la reazione:

$$C_6H_4\begin{cases} OH \\ N{=}N{-}Cl \end{cases} + C_{10}H_7OH = C_6H_4\begin{cases} OH \\ N{=}N{-}C_{10}H_6{-}OH \end{cases} + HCl$$

Anche Niementowshi lo ottenne fusibile a 193° (1).

L'*o*-ossifenilazo-β-naftol si presenta in tre forme diverse: dall'alcool etilico o dall'etere acetico si separa in tavole di color verde-cantaride, fondenti a 193°. Dal benzol e dal toluene si separa in mammelloni costituiti da finissimi aghetti di un bel rosso-ciliegia, senza riflessi metallici, che si elettrizzano facilmente durante la polverizzazione. Infine dall'alcool metilico si separa in forma di aghi rossi ben sviluppati con riflessi dorati, i quali possono venir polverizzati molto facilmente.

Le due ultime forme messe in contatto con alcool etilico si trasformano dopo pochi minuti in una polvere verde-cantaride, formata da minutissime scagliette della prima forma. Anche per azione del calore succede lo stesso fenomeno: verso 120°-130° le due ultime forme cominciano a trasformarsi in scagliette verdi-cantaride della prima forma e a 193° si fondono.

L'identità della composizione delle due forme ottenute dal toluene e dall'alcool metilico, con quella della forma ottenuta dall'alcool ordinario, è messa fuori di dubbio dalle seguenti analisi:

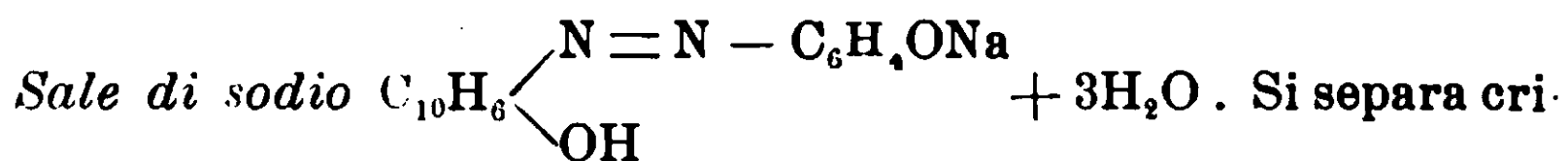
(1) C. B. 1902, II, 938.

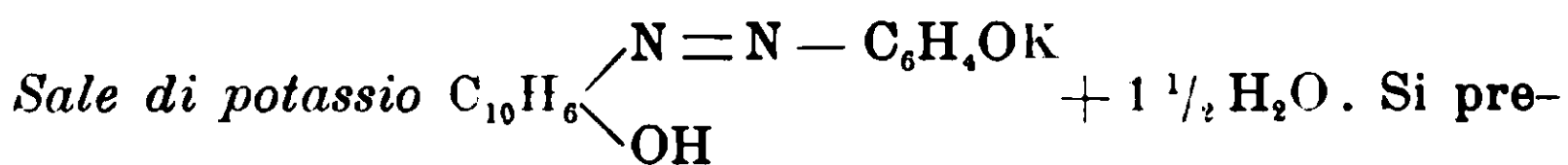
Sostanza dal toluene:

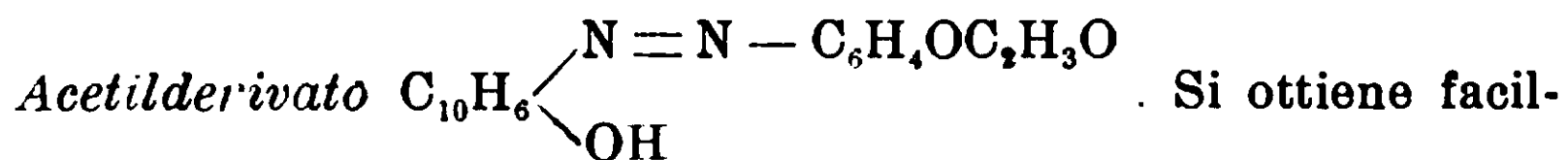
	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O_2$
Carbonio	72,60	—	72,72
Idrogeno	4,89	—	4,54
Azoto	—	10.59	10.60

Sostanza dall'alcool metilico:

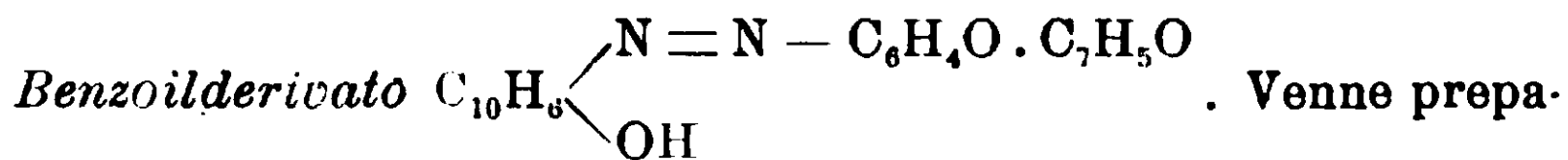
	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O_2$
Carbonio	12.59	72.72
Idrogeno	4.98	4,54

Dell'o-ossifenilazo-β-naftol abbiamo preparato alcuni sali ed eteri; però non abbiamo potuto sostituire più di un atomo di idrogeno ossidrilico; e pare che l'idrogeno sostituibile sia quello dell'ossidrile legato al nucleo benzolico, perchè l'o-anisil- e l'o-fenetilazo-β-naftol avanti descritti (nei quali al posto di quell'atomo di idrogeno si trova un radicale alcoolico) sono insolubili negli alcali.

Sale di sodio $C_{10}H_6\langle{}^{N=N-C_6H_4ONa}_{OH} + 3H_2O$. Si separa cristallizzato sotto forma di minutissime pagliette verde-smeraldo dalle soluzioni dell'ossiazocomposto in idrato sodico bollente (8 %) o in carbonato sodico: abbastanza stabile con acqua fredda, nella quale si scioglie con colorazione violetta intensa, è invece idrolizzato dall'acqua calda: le soluzioni con eccesso di alcali hanno color rosso e sono stabili al riscaldamento.

	Trovato I	Trovato II	Calc. per $C_{16}H_{11}N_2O_2Na \cdot 3H_2O$
Acqua	15.76	15.46	15.88
Sodio	6.54	6,52	6,76

Sale di potassio $C_{10}H_6\langle{}^{N=N-C_6H_4OK}_{OH} + 1\,^1/_2\,H_2O$. Si prepara nello stesso modo del sale di sodio e ne ha le stesse proprietà: è costituito da pagliette minutissime di color verde-smeraldo.

	Trovato I	Trovato II	Calc. per $C_{16}H_{11}N_2O_2K.1\frac{1}{2}H_2O$
Acqua	8,11	8.63	8,20
Potassio	11.75	11,80	11,85

Acetilderivato $C_{10}H_6\langle^{N=N-C_6H_4OC_2H_3O}_{OH}$. Si ottiene facilmente scaldando a ricadere per cinque ore l'*o*-ossifenilazo-β-naftol con acido acetico, anidride acetica in eccesso e acetato sodico. Cristallizza dall'alcool in fini aghi rosso-rubino, fondenti a 153°.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_2O_3$
Carbonio	70,36	—	70,58
Idrogeno	4,75	—	4,57
Azoto	—	9,18	9.15

Solubile discretamente nella maggior parte dei solventi organici, molto neil'alcool a caldo e discretamente anche a freddo: poco solubile nella benzina.

Benzoilderivato $C_{10}H_6\langle^{N=N-C_6H_4O.C_7H_5O}_{OH}$. Venne preparato col metodo Schotten-Baumann: cristallizzato dall'alcool dove è pochissimo solubile a caldo, quasi insolubile a freddo, forma finissimi aghetti di color giallo-arancio, fondenti a 216°.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{23}H_{16}N_2O_3$
Carbonio	75.06	—	75,00
Idrogeno	4,66	—	4.34
Azoto	—	7,88	7,60

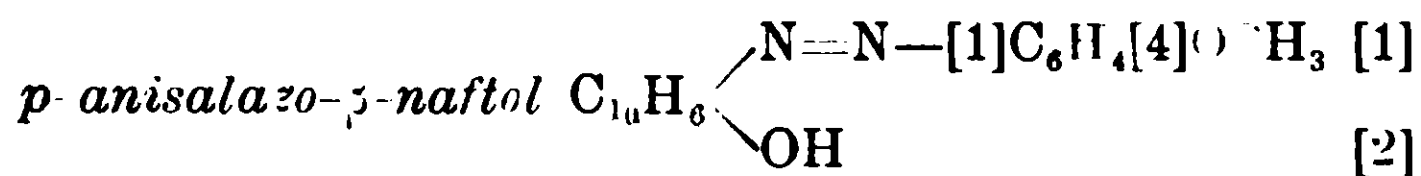
Molto solubile in cloroformio e benzolo, poco in benzina.

Tanto l'acetilderivato, che il benzoilderivato vengono facilmente saponificati dalla soluzione di idrato sodico (8 %) a caldo: si ottiene con questo trattamento una soluzione rossa del sale di sodio dell'*o*-ossifenilazo-β-naftol, che cogli acidi dà l'ossiazo-composto in forma di fiocchi rossi, i quali, per cristallizzazione dall'etere acetico si ottengono fusibili a 193°.

Etere benzilico $C_{10}H_6\langle{}^{N=N-C_6H_4OC_7H_7}_{OH}$. Si ottiene per azione del cloruro di benzile sull'*o*-ossifenilazo-β-naftol in presenza della quantità teorica di etilato sodico. Cristallizzato dall'alcool forma finissimi aghetti rossi, fusibili a 152-153°.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{23}H_{18}N_2O_2$
Carbonio	77,72	—	77,95
Idrogeno	5,32	—	5,08
Azoto	—	8,10	7,90

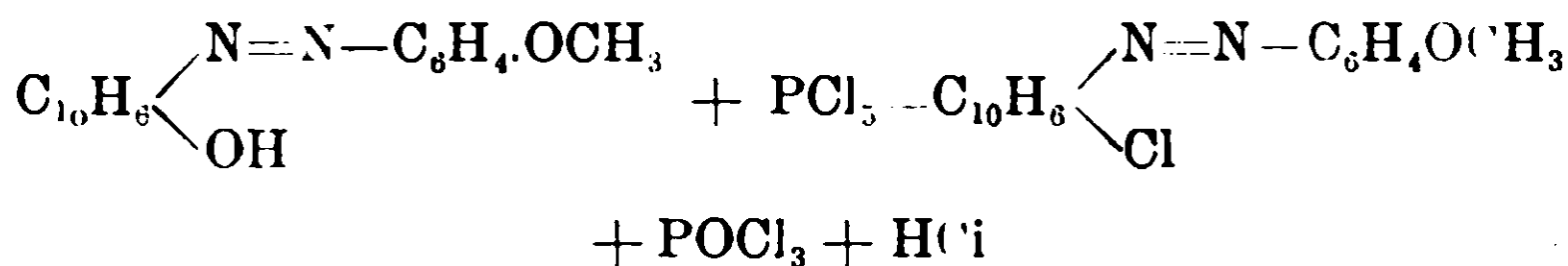
Molto solubile in cloroformio e benzolo, abbastanza nella benzina.

p-anisalazo-β-naftol $C_{10}H_6\langle{}^{N=N-[1]C_6H_4[4]OCH_3\ [1]}_{OH\ [2]}$

Si ottiene per azione del cloruro di *p*-anisildiazonio sul β-naftol in soluzione alcalina. Cristallizzato dall'alcool forma aghi rossi fondenti a 137°.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O_2$
Carbonio	73,12	—	73,38
Idrogeno	5,16	—	5,03
Azoto	—	9,78	10,07

Poco solubile a caldo, pochissimo a freddo nell'alcool, è più solubile in cloroformio, benzolo e solfuro di carbonio; solubile nella benzina. Si scioglie nell'acido solforico conc. con colorazione rosso-violetta e riprecipita inalterato per aggiunta di acqua.

Se si scalda una molecola di *p*-anisilazo-β-naftol con una molecola di pentacloruro di fosforo, avviene la reazione principale seguente:

$$C_{10}H_6\langle{}^{N=N-C_6H_4.OCH_3}_{OH} + PCl_5 = C_{10}H_6\langle{}^{N=N-C_6H_4OCH_3}_{Cl} + POCl_3 + HCl$$

Per ottenere nel modo più conveniente la 1-*p*-anisilazo-2-cloronaftalina si opera nel modo seguente: si mescolano accuratamente le sostanze finemente polverizzate, scaldando quindi la miscela a

bagnomaria sino a cessazione dello sviluppo di acido cloridrico: si ottiene una massa fusa, che si versa in molta acqua agitando bene. Avviene subito solidificazione e triturando in mortaio con acqua si ottiene una polvere giallo-bruna: questa ben lavata e triturata in mortaio con alcool freddo, si raccoglie a pompa e si lava sino a che l'alcool passa debolmente colorato: si asportano così le resine, che impedirebbero la cristallizzazione del cloroazocomposto, mentre questo rimane indisciolto, essendo pochissimo solubile in alcool freddo. La sostanza, così trattata viene sciolta in cloroformio bollente, e la soluzione cloroformica addizionata di un egual volume di alcool lascia cristallizzare il cloroazocomposto. Questo è ancora però impuro per picoole quantità di un composto contenente fosforo; cristallizzandolo dall'alcool bollente, in cui il composto fosforato è insolubile, si ottiene la 1-*p*-anisilazo-2-cloronaftalina in prismetti rosso-arancio o in scagliette giallo-rosso lucenti, fusibili a 87°.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{17}H_{13}N_2OCl$
Cloro	11.95	—	11,97
Azoto	—	9.36	9.44

È molto solubile in cloroformio, etere, benzolo e solfuro di carbonio, poco solubile in benzina: solubile discretamente nell'alcool a caldo, poco a freddo. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione rosso-violetta.

La 1-*p*-anisilazo-2-cloro-naftalina, trattata in soluzione acetica con polvere di zinco, si scinde facilmente in *p*-anisidina e in 2-cloro-1 naftilamina $C_{10}H_6\begin{matrix} \diagup NH_2 & [1] \\ \diagdown Cl & [2] \end{matrix}$, che cristallizzata dall'etere di petrolio, forma aghetti bianchi, fusibili a 56°; anche Cleve [1], che la ottenne per azione dello stagno ed acido cloridrico sulla dicloro-acet-α-naftalide, ha trovato lo stesso punto di fusione.

Per breve riscaldamento della 2-cloro-1-naftilamina con acido acetico e poca anidride acetica abbiamo ottenuto il derivato monoacetilico $C_{10}H_6\begin{matrix} \diagup NH \,.\, C_2H_3O \\ \diagdown Cl \end{matrix}$, che cristallizza dall'alcool in fini aghi bianchi, fondenti a 191°.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}NOCl$
Cloro	16.16	16.17

Molto solubile in tutti i solventi organici, cristallizza assai bene anche dall'alcool diluito.

Se invece si riscalda la 2-cloro-1-naftilamina per qualche ora a ricadere con eccesso di anidride acetica, acido acetico e acetato sodico, si ottiene il diacetilderivato $C_{10}H_6\begin{cases} N(C_2H_3O)_2 \\ Cl \end{cases}$, il quale costituisce prismi incolori, ben sviluppati, fusibili a 88°.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{14}H_{14}NO_2Cl$
Cloro	13,39	—	13,57
Azoto	—	5,29	5,35

Molto solubile in tutti i solventi organici, cristallizza bene dall'alcool diluito.

La diacetil-2-cloro-1-naftilamina scaldata all'ebollizione con potassa alcoolica diluita per pochi minuti si trasforma, lasciandosi sostituire un acetile con un atomo di idrogeno, in monoacetilderivato, fusibile a 191°.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{12}H_{10}NOCl$
Cloro	15.92	—	16,17
Azoto	—	6,80	6,37

Per azione dell'acido nitroso abbiamo ottenuto in soluzione dalla-2-cloro-1-naftilamina il cloruro di 2-cloro-naftil-diazonio, che con β-naftilamina fornisce facilmente l'amidoazoderivato, la 2 oloronaftilazo-β-naftilamina $C_{10}H_6\begin{cases} N = N - C_{10}H_6NH_2 \\ Cl \end{cases}$, che cristallizza dall'alcool in aghi rosso-granata, fondenti a 125°.

Calcolato per $C_{10}H_{14}N_3Cl$: Cloro 10,70; Trovato: Cloro 10,64.

Abbastanza solubile nell'alcool, più solubile negli altri solventi organici come il benzolo, il cloroformio, l'acetone, ecc., poco solubile nella benzina. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione azzurra intensa.

(1) B. 20, 450 (1887).

Il cloruro di 2-cloro-naftildiazonio copulato con β-naftol in soluzione alcalina dà facilmente il corrispondente ossiazocomposto, il 2-cloro-naftilazo-β-naftol $C_{10}H_6\langle{}^{N = NC_{10}H_6OH}_{Cl}$, sostanza di un bel rosso-granata, che cristallizza da una miscela di alcool e cloroformio in minutissimi aghetti di color rosso-cupo con riflessi dorati, fusibili a 177°.

	Trovato		Calcolato per $C_{20}H_{13}N_2OCl$
	I	II	
Cloro	10.67	—	10,67
Azoto	—	8,45	8,42

Solubile abbastanza nella maggior parte dei solventi organici, si scioglie nell'acido solforico conc. con bellissima colorazione bleu-violetta.

p-fenetilazo-β-naftol $C_{10}H_6\langle{}^{N=N-[1]C_6H_4[4]OC_2H_5\ [1]}_{OH\ [2]}$

Si forma per copulazione del cloruro di *p*-fenetildiazonio col β-naftol in soluzione alcalina. Cristallizzato dall'alcool è in finissimi aghi di color rosso ciliegia, fondenti a 132°.

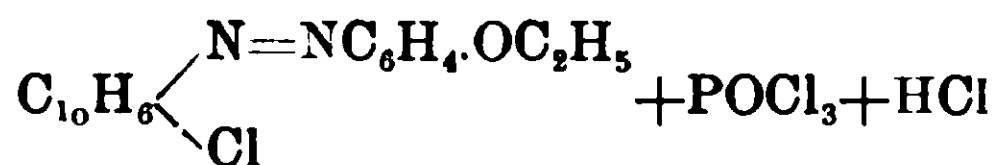
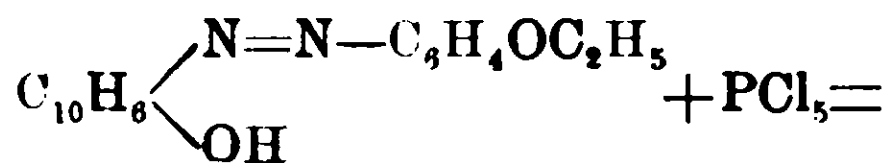
	Trovato			Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_2$
	I	II	III	
Carbonio	73,72	—	—	73,98
Idrogeno	6,01	—	—	5,47
Azoto	—	9,18	9,10	9,58

È poco solubile nell'alcool bollente, pochissimo nell'alcool freddo, poco solubile nella benzina, molto invece nel cloroformio, benzolo, etere e solfuro di carbonio.

Si scioglie nell'acido solforico conc. con colorazione rosso-violetta, e da questa soluzione precipita inalterato per aggiunta di acqua.

Per azione del pentacloruro di fosforo sul *p*-fenetilazo-β-naftol avviene la reazione seguente, analoga a quella del *p*-anisilderivato:

$$C_{10}H_6 \langle {N=N-C_6H_4OC_2H_5 \atop OH} + PCl_5 =$$

$$C_{10}H_6 \langle {N=NC_6H_4.OC_2H_5 \atop Cl} + POCl_3 + HCl$$

Usando lo stesso procedimento indicato nel caso del *p*-anisilazo-β-naftol abbiamo potuto facilmente ottenere allo stato puro la 1-*p*-fenetilazo-2-cloronaftalina, che cristallizza dall'alcool in fogliette giallo-ranciate, fusibili a 94°.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{18}H_{15}N_2OCl$
Cloro	11,65	—	11,43
Azoto	—	9,04	9,01

La 1-*p*-fenetilazo-2-cloronaftalina è molto solubile in cloroformio, etere, solfuro di carbonio, benzolo, poco solubile nella benzina.

Nell'alcool è poco solubile a caldo, pochissimo a freddo. Si scioglie nell'acido solforico conc. con magnifica colorazione violetta.

Con acido acetico e polvere di zinco si scinde facilmente in *p*-fenetidina, che si dimostra colle reazioni colorate caratteristiche, e in 2-cloro-1-naftilamina $C_{10}H_6 \langle {NH_2 \; [1] \atop Cl \; [2]}$**. fusibile a 56°.**

Torino, Istituto Chimico della R. Università, giugno 1911.

Contributo allo studio delle pozzolane italiane.
Ricerche su una pozzolana di Sicilia.

Nota di E. MANZELLA.

(Giunta il 10 luglio 1911).

In quest'ultimi anni, ad iniziativa specialmente dell'*Association Internationale pour l'essai des Matériaux*, sono stati ripresi gli studi sulle pozzolane naturali, in riguardo al loro comportamento nel fenomeno della presa e alle migliori condizioni da realizzare nel loro impiego.

In Italia, il paese classico delle pozzolane, non è mancato il contributo a questi studi di valenti chimici e tecnici quali: *Rebuffat, Giorgis, Gallo; Signorile, Luiggi, Verdinois, Segrè, Zamboni* e dalla benemerita *Associazione Italiana per gli Studi sui materiali da costruzione*. Un modesto contributo fu anche portato da me alla ricerca dei metodi per determinare il valore idraulico delle pozzolane [1] e un secondo contributo porto ora con questo lavoro in cui dò conto di un materiale pozzolanico che si trae fra le lave dell'Etna, nelle vicinanze di Catania, e che è stato fin'ora adoperato, in Catania e in molti paesi etnei, come sabbia, nella preparazione di malte aeree.

Il materiale di cui mi occupo va comunemente inteso col nome di *terra rossa* dal suo colore rosso mattone. Poche notizie sulla sua genesi, su alcune delle località in cui si cava, sulla sua composizione e sul suo comportamento alle prove di resistenza si trovano in una pregevole Relazione pubblicata a cura dell'*Associazione Italiana* già citata [2]. Il *R. Ufficio Minerario di Caltanissetta*, alla cui sorveglianza sono sottoposte le miniere e le cave di Sicilia non fa, da un decennio, che ripetere sotto il nome di pozzolana (che io ritengo riferirsi al materiale in questione, non esistendo in Sicilia altri giacimenti del genere) alcuni dati invariati sul numero delle cave in esercizio, sulla quantità e sul valore della pozzolana ricavata [3]

[1] Gazz. Chim, Ital., Vol. XXXVI, pag. 113 (1906).

[2] Relazione della Commiss. sul tema: Prescriz. norm. per la fornitura, le prove e l'uso delle pozzolane. Roma, Stab. Tip. Lit. dal G. C. 1910.

[3] Ann. d'Agr. Ind. Direz. del Serv. Miner. dal 1901 al 1909.

La *terra rossa* di Catania è un materiale vulcanico la cui genesi è però diversa da quella delle pozzolane italiane dei Campi Flegrei, del Vesuvio, dei Monti Laziali e Sabatini. Essa è il prodotto della cottura di terreni argillosi vegetali, invasi e coperti da colate laviche recenti. Ma, a loro volta, quei ter eni argillosi, come del resto quelli di quasi tutto il distretto etneo, provengono da colate laviche antiche ridotte incoerenti dall'azione lenta e continua degli atmosferili. In altre parole, la *terra rossa* deve considerarsi come il risultato di un doppio fenomeno di metamorfismo su rocce eruttate dall'Etna, il primo dovuto agli agenti esterni, il secondo al calore di ulteriori colate.

Questo materiale si presenta in strati sabbiosi, di spessore variabile da m. 0,50 a m. 3,00, raramente di spessore maggiore, coperti sempre da un tetto di lava basaltica. Si cava in galleria, con l'uso del piccone, a profondità variabili da m. 8, a m. 15; si trasporta all'esterno a dorso d'asino e nei luoghi di consumo in carri della capacità di circa mc. 0,437.

Le cave sono numerose e sparse su un territorio abbastanza esteso che va da S. a N. da Catania a Nicolosi e da E. a W. da Ognina a Misterbianco, per una lunghezza media di km. 10 e per una larghezza media di km. 9.

In alcune regioni di questo territorio le cave sono già esaurite, come a Botte dell'Acqua e ad Ognina; in altre sono poco importanti perchè vi si trae un materiale polveroso, di color giallognolo, che con la calce fa debolissima presa; in altre infine sono coltivate con una certa attività pel consumo locale.

Tra le cave in esercizio si notano, oltre a quelle aperte nei pressi della strada comunale che da Misterbianco conduce ai vigneti dell'Etna e in località Landolina presso la strada che da Misterbianco va per S. Giovanni Galerno, le sole ricordate nella citata Relazione, quelle della regione Santo Nullo a N-W di Cibali, della regione S. Paolo a N-E di S. Giovanni di Galerno, di S. Maria presso Gravina, dei Cavòli e di Manzone presso Mascalucia, di Nicolosi (1).

(1) Dalle cave di Nicolosi provengono i campioni da me esaminati.

*
* *

Per mettere bene in evidenza i caratteri fisici, chimici e specialmente pozzolanici della *terra rossa* di Catania ho creduto utile d'istituire una serie di confronti con gli altri tipi di pozzolane italiane adoperate nell'arte delle costruzioni. Mi son procurato pertanto dei campioni di pozzolana di Roma, dei campi Flegrei, del Vesuvio. La pozzolana di Roma proveniva dalle cave della tenuta Pratolungo presso la via Tiburtina, esercite dal sig. A. Canti; quella dei Campi Flegrei dalle cave di Bacoli, esercite dal sig. Roberto Punzo; quella del Vesuvio dalla cava del Cardinale, presso Torre del Greco, esercita dal sig. Giuseppe D'Amato.

Nel seguente prospetto sono riportati i dati riferentisi al peso specifico e al peso apparente della *terra rossa* e delle pozzolane di confronto:

	Catania	Roma	Bacoli	Torre del Greco
Peso specifico a 15	2,68	2,27	2,45	2,80
Peso apparente (Kg. p. Me di materiale al minimo di costipamento)	1115-1120	1212	1101	1550

I dati seguenti si riferiscono alla composizione granulometrica dei materiali in esame, e che fu determinata con la serie di stacci del *Fränkel*:

Pozzolane di	Diametro medio dei grani in mm.					
	> 5	5-2	2-1 $^1/_2$	1 $^1/_2$ 1	1-$^1/_2$	$< {}^1/_2$
Catania	—	161	166	138	178	307
Roma.	77	178	84	99	131	431
Bacoli	24	61	46	80	158	631
Torre del Greco.	146	120	54	75	127	478

Mancano nella terra rossa di Catania, almeno nei campioni da me esaminati, i grani di *ghiaia grossa;* sono rappresentati, in quantità sensibilmente crescente, i grani di ghiaia media e fine, di sabbia grossa e media. La sabbia fine è in quantità di circa il doppio della quantità media degli altri grani componenti. Dal punto di vista della composizione granulometrica la *terra rossa* di Catania realizza pertanto abbastanza bene la condizione di finezza richiesta dai tecnici per le pozzolane.

*
* *

La composizione chimica della *terra rossa* fu da me determinata sulla polvere fine e sulla ghiaia media. I risultati che ottenni nei due casi differivano pochissimo: le maggiori differenze trovai nella quantità di umidità che che nella sabbia fine era del 0,43 % e nella ghiaia media del 0 71 %. I risultati medi dell'analisi sono stati calcolati in per cento di materiale essiccato a 120°, anche per poterli paragonare a quelli dell'analisi delle pozzolane di confronto eseguite già da altri chimici.

Componenti	Pozzolane di			
	Catania	Roma [1]	Bacoli [2]	Torre del Greco [3]
Perdita alla calcinazione	0,90	6,10	7,25	1,54
Anidride silicica .	45,81	46,24	52,77	48,00
Allumina	21,94	19,26	17,00	17,53
Ossido ferroso . .	—	—	—	2,03
» ferrico . .	9,79	11,18	4,84	5,09
» di calcio .	7,15	9,42	3,28	11,19
» di magnesio	1,90	2,84	1,35	3,60
» di sodio. .	3,81	2,62	7,65	2,56
» di potassio.	2,09	2,77	4,94	8,47
Anidride solforica.	0,28	—	—	—
	99,70	100,43	99,08	100,01

La relazione citata [4] riporta l'analisi di un campione di *terra rossa* prelevato da una cava in territorio di S. Agata, a Km. 7 da Catania. Riferisco i risultati di queste analisi in confronto a quelli da me ottenuti:

[1] C. Agostinelli. Pozzolana di Pratolungo, Estr. Ann. Soc. Ing. e Arch. It. fasc. I, 1907.

[2] O. Rebuffat. Studio nell'analisi tecn. delle pozzolane. Estr. Rend. Acc. Scienze Napoli, Fasc. 4, 1896.

[3] G. Giorgis e G. Gallo. Contr. allo studio della pozzol. e del suo valore, Gazz. chim. ital. Vol. 36, 1906.

[4] V. pag. 65, quadro III. Analisi d. Lab. d. Ferrovie. Ist. Sperim.

Componenti	Terra Rossa di	
	S. Agata	Nicolosi
SiO_2	50,97	51,84
Al_2O_3	24,22	21,94
Fe_2O_3	9,23	9,49
CaO	9,04	7,15
MgO	2,01	1,90
Na_2O	2,72	3,81
K_2O	1,81	2,09
SO_3	—	0,28
Perd. calcinaz.	—	0,90
	100,00	99,70

La composizione chimica della *terra rossa* è, come si rileva, abbastanza simile a quella delle vere pozzolane italiane e specialmente a quelle di Roma, a cui si avvicina anche pel suo colore rosso mattone derivante in entrambe da un forte contenuto in ferro.

Le differenze tra l'analisi da me eseguita e quella riportata nella Relazione non sono invero rilevanti nei riguardi ai costituenti principali; del resto si giustificano con la diversa provenienza dei due campioni di *terra rossa.*

***

Per mettere in evidenza il valore idraulico del materiale in esame ho applicato ad esso e alle altre pozzolane di confronto il metodo già da me seguito in altre ricerche analoghe [1] e che consiste nell'agitare un peso di gr. 0,75 di pozzolana in polvere finissima con cc. 150 di acqua di calce e nel determinare in tempi diversi la quantità di calce fissata dalla pozzolana.

(1) V. l. c. pag. 121.

A proposito dei risultati ben concludenti che si ottengono con questo metodo, io attribuisco la maggior quantità di calce assorbita dalla pozzolana. in confronto di quella assorbita quando gr. 20 di pozzolana si fanno reagire con cc. 100 di acqua di calce, all'influenza della maggiore massa del reattivo acqua di calce sulla velocità di reazione.

Gallo (¹) ritiene invece che questo maggiore assorbimento, anzichè attribuirsi a una conseguenza della legge di azione di massa sulla velocità di reazione, sia semplicemente dovuto alla presenza di un eccesso di calce in confronto della quantità di pozzolana impiegata.

Pare a me che Gallo enunci così il fenomeno, ma non lo spieghi. Da parte mia, per giustificare la mia ipotesi, osservo che la *concentrazione* dell'acqua di calce, a parità di tutte le altre condizioni diminisce meno rapidamente quando cc. 150 di essa reagiscono con gr. 0,75 di pozzolana, di quando cc. 100 della prima reagiscono con gr. 20 della seconda. Pertanto, dopo uno stesso tempo, la velocità di reazione deve essere nel primo caso maggiore di quella che si avrebbe nel secondo caso, come io avevo constatato.

Del resto, qualunque sia la ragione del fenomeno in quistione, io credo che convenga ancora seguire il metodo da me indicato, anzichè quello proposto da *Gallo,* di rinnovare cioè l'acqua di calce in presenza della pozzolana per aumentare ancora la quantità di calce assorbita, onde non complicare il saggio e poter seguire meglio l'andamento della reazione in funzione del tempo.

Ancora a proposito di questo metodo debbo rilevare l'influenza che la temperatura esercita sul fenomeno di reazione tra acqua di calce e pozzolana.

Le mie esperienze, di cui darò conto in seguito, furono eseguite in inverno a temperature dell'ambiente variabili fra 10 e 14°. Alcune di esse, ripetute in estate a temperature di 22-25°, diedero per la calce fissata dalla pozzolana risultati notevolmente più elevati, ferme restando tutte le altre condizioni. I dati seguenti si riferiscono alla calce fissata da 100 di pozzolana, dopo 30 giorni di agitazione meccanica, a temperature diverse:

(¹) Gazz. chim. Ital., Vol. XXXVIII, Parte II, pag. 189 (1908).

Pozzolana in polvere (Granelli del diametro < di m/m. 0,5)	Catania	Roma	Bacoli	Torre del Greco
Temperat. ambiente 12-14°	4,80	7,80	4.90	4.20
» » 22-25°	7,40	10.00	6.80	6.60

Questi risultati richiamano la poposta fatta da *Zamboni* [1] di eseguire cioè il saggio di Vicat alla temperatura di 60° « per de- « terminare in pochi giorni i composti attivi che una pozzolana « mette in azione a capo di lunghi anni », La temperatura di 60° non è invero consigliabile in queste esperienze per non incorrere nell'errore di una separazione di calce dalla soluzione satura a temperatura ordinaria, ma riuscirebbe vantaggioso di riscandare il saggio a temperatura costante in un termostato, avendo cura di adoperare acqua di calce non satura alla temperatura dell'esperienza.

***

Riporto ora nel seguente prospetto la quantità di calce assorbita dalle diverse pozzolane in tempi diversi e nella tavola annessa le stesse quantità sotto forma diagrammatica onde potersi meglio rilevare e confrontare il valore idraulico delle pozzolane esaminate:

Pozzolane di	5 minuti	1 ora	5 ore	1 giorno	2 giorni	5 giorni	10 giorni	30 giorni	40 giorni	80 giorni	100 giorni
Catania . . .	0,70	0 70	0,70	0,90	1,10	1,90	2,80	4,80	5,80	6.20	7,30
Roma	1,50	1,70	2,20	2,50	2,70	3,40	5,00	7,80	8.60	10,00	11,40
Bacoli	0,80	1,10	1,20	1,30	2.00	2,70	3,00	4,90	5.40	6,00	7.50
Torre del Greco	0,70	0,80	0,80	0,80	0,80	1,30	2,60	4,20	4,50	5,60	6,60

[1] Baumat. 1903, p. 14.

Si noti ohe la *terra rossa* di Catania. dopo di aver fissato inizialmente una certa quantità di calce (fenomeno comune anche ai materiali idraulicamente inerti), non sviluppa la sua attività idraulica se non dopo un giorno circa e d'allora essa l'aumenta gradatamente col tempo sino a fissare, dopo 100 giorni, una quantità di calce quasi uguale a quella fissata. dopo lo stesso tempo, dalla pozzolana di Baooli. Un comportamento simile presenta la pozzolana di Torre del Greco. che resta inerte dapprima per un periodo di tempo ancora più lungo di quello relativo alla *terra rossa* e che però dopo 100 giorni non riesce a fissare cha il 6,60 di calce. Nelle due pozzolane di Bacoli e di Roma (quest'ultima la migliore fra tutte in riguardo alla calce fissata) il fenomeno in esame si svolge, fin dall'inizio, in maniera progressivamente crescente.

*
* *

Dal punto di vista tecnico hanno grande importanza le resistenze alla trazione e alla compressione offerte dalle malte preparate con la pozzolana in esame. Nella citata Relazione sono riportate le esperienze eseguite dal 1899 al 1909 presso il Laboratorio Resistenza Materiali della ex R. A. e presso l'Istituto sperimentale delle F. S., su malte di calce e *terra rossa* di diversa provenienza, impastate a mano nel rapporto di 1 p. di calce idrata in polvere e 3 p. di *terra rossa.* I risultati sono riassunti nel seguente prospetto :

Terre rosse di	Resistenza alla trazione in kg. per cm²								Resistenza alla compressione in kg. per cm²							
	all'asciutto				sott' acqua				all'asciutto				sott'acqua			
	28 g.	84 g.	210 g.	2 anni	28 g.	84 g.	210 g.	2 anni	28 g.	84 g.	210 g.	2 anni	28 g.	84 g.	210 g.	2 anni
S. Giovanni Galerno.	5,7	8,2	10,2	9 5	—	28,0	48.8	75.9	7,5	24,9	45.5	63 5	—	28,0	48,0	75,9
Cirasa	2,6	5,6	9 1	7 6	—	13.1	26,9	48,8	6,2	18,5	26,6	47,7	—	13.1	26,9	48 0
S. Agata Battiati .	2,9	5,2	—	—	6.2	14,0	—	—	8.4	22,4	—	—	6,2	14,0	—	—

Per meglio giudicare il valore di questi risultati è utile di paragonarli con quelli ottenuti sperimentando malte con pozzolane italiane:

Pozzolane di	Resistenza alla trazione in kg. per cm²								Resistenza alla compressione in kg. per cm²							
	all'asciutto				sott' acqua				all'asciutto				sott' acqua			
	28 g.	84 g.	210 g.	2 anni	28 g.	84 g.	210 g.	2 anni	28 g.	84 g.	210 g.	2 anni	28 g.	84 g.	210 g.	2 anni
Roma (Pratolungò) .	7,3	7,9	14,3	13,2	7 8	10,2	20,3	20,9	55,0	71,0	—	71,0	53,7	91,4	141,2	160,2
Bacoli	5,22	7,45	7,05	6,15	4,9	10,9	14,6	17 0	24,75	42,7	54,5	82,4	26,0	52,7	88,8	135,95
Torre del Greco . .	5,5	6,6	7,6	5,4	3,3	11,1	15,5	16,0	13,3	38,1	63,9	69,7	9,0	37,6	66,9	91,8

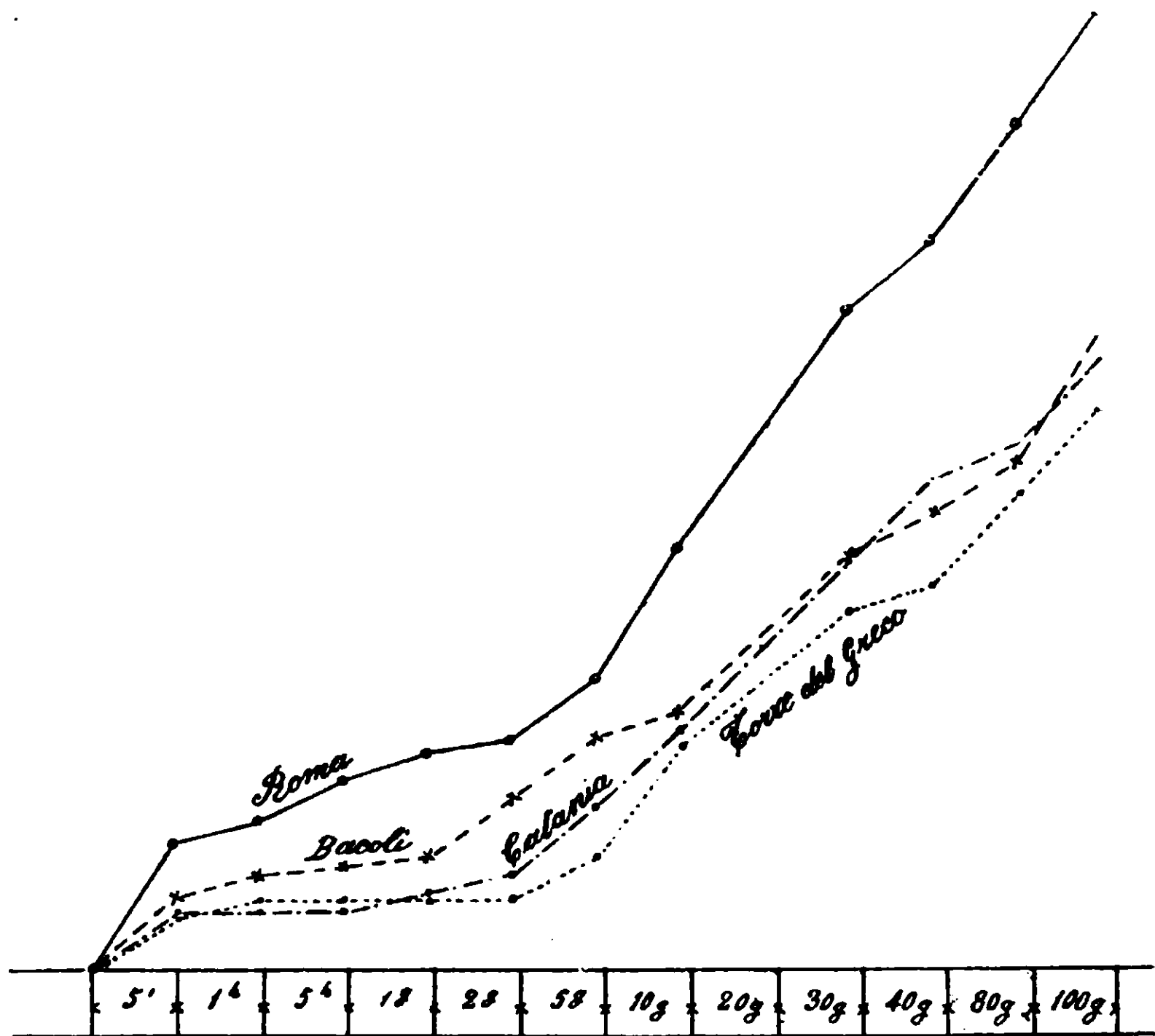
Limitando il paragone fra la *terra rossa* di S. Giovanni Galerno e le pozzolane italiane, quello che si rileva dai prospetti precedenti è che le malte preparate col primo materiale attingono, per la resistenza alla trazione, valori più alti di quelli attinti dalle ordinarie malte a pozzolana, specialmente se si sperimenta su malte immerse nell'acqua. Lo stesso non può dirsi per i valori delle resistenze alla compressione: questi ultimi, specialmente per le malte immerse nell'acqua, si mantengono sensibilmente più bassi nelle malte preparate con la *terra rossa* che in quelle a pozzolana ordinaria. Questo risultato trova una conferma nei dati seguenti che si riferiscono a recenti esperienze praticate presso l'*Istituto di prova dei materiali di costruzione* di questa R. Scuola d'Applicazione, a cura del prof. M. Greco:

Malte preparate con gr. 180 di calce grassa spenta in pòlvere
» » 820 » pozzolana
» » 250 » acqua d'impasto normale.

L'impasto venne eseguito a mano, la battitura dei provini meccanicamente col martello di Bôhme (150 còlpi sui provini destinati alla compressione, 30 colpi su quelli destinati alla trazione).

Ogni dato del seguente prospetto rappresenta la media di 4-5 esperienze.

Pozzolane di	Resistenza alla trazione in kg. per cm²						Resistenza alla compress. in kg. per cm²					
	all'asciutto			sott'acqua			all'asciutto			sott'acqua		
	1 mese	3 mesi	6 mesi	1 mese	3 mesi	6 mesi	1 mese	3 mesi	6 mesi	1 mese	3 mesi	6 mesi
Catania (Nicolosi)	5,79	9,73	11,3	3,50	6,64	11,28	27,98	37.4	66,27	13,64	26,50	52,85
Roma (Pratolungo).	5,95	7.00	6,86	6.72	10,64	11,89	34,62	44.00	46,05	31,14	49.48	56,97
Bacoli (Cava Punzo) . . . . . , . .	3,01	6,95	7.60	3.01	6,20	11,33	29,38	41,39	59,04	31,98	31,80	88,62

Un'altra osservazione importante si può trarre da questi risultati: Le malte con pozzolana di Bacoli, durante le prime fasi dell'indurimento presentano una resistenza minore di quella delle

malte con pozzolana di Roma. Però le prime aumentano col tempo la loro resistenza, specialmente quella a compressione, fino a dare per quest'ultima valori più alti di quelli che danno le malte a pozzolana di Roma.

Questo risultato merita di essere confermato con esperienze più numerose e più complete, giacchè esso potrebbe risolvere il contrasto che spesso si trova nelle opinioni dei tecnici sul valore idraulico presentato nel tempo dalle due migliori pozzolane italiane. Questo contrasto si potrà forse spiegare provando che la pozzolana di Roma svolge, fin dall'inizio, rapidamente le sue proprietà idraulizzanti in confronto a quella di Bacoli che, nella fase iniziale dell'indurimento, si mostra meno pronta a reagire.

Ma dopo lungo tempo le resistenze delle malte a pozzolana di

Roma crescono meno rapidamente e tendono a valori meno alti di quelli che raggiungono le pozzolane di Bacoli. Resterebbe così confermato anche per le pozzolane il principio formulato da *H. Bonnami* [1] per i cementi; *Ce qu'on gagne en résistence initiale, on le perd en résistence finale* [2].

Le stesse osservazioni valgono anche per le *terre rosse* di Catania ed è sperabile che un *Istituto di prova dei materiali di costruzione* imprenda una lunga e ordinata serie di esperienze sulla resistenza offerta dalle malte preparate con questo materiale, ora specialmente che sono state messe in rilievo le sue proprietà idraulizzanti dal punto di vista chimico.

***

Nota — Nello studio delle proprietà idraulizzanti della *terra rossa* e delle pozzolane di confronto, ho voluto provare il metodo proposto da *Giorgis* e *Gallo* [3], il quale si fonda sulla *diversa conducibilità elettrica che presentano le malte preparate con pozzolane diverse.* Ho pertanto istituito una lunga serie di prove servendomi di apparecchi simili a quelli proposti dagli Autori e cioè di tubi di vetro riempiti con malte diverse che inserivo in un circuito rilegato ai poli d'un alternatore.

Per mezzo di un voltometro si misurava ogni volta la tensione ai poli dell'alternatore; si disponeva quindi il medesimo voltometro in serie nel circuito che comprendeva il tabo pieno di malta e si registravano le indicazioni date [4].

Queste ricerche sono, come giustamente osserva Gallo, di un'estrema delicatezza, giacchè vengono fortemente influenzate da

(1) Il rapporto tra le quantità di acqua di calce esaurita nelle esperienze riferite a pag. 737 non è proporzionale al rapporto della resistenza alla rottura per compressione delle malte a pozzolane riferite a pag. 739, 740 come assumeva Vicat. Sarebbe utile con altre esperienze stabilire se esiste e quale è la relazione fra il saggio chimico e quello meccanico.

(2) H. Bonnami Fabbr. et Controle des chaux Idr et des Ciments. Paris 1888, pag. 29.

(3) Gazz. Chim. Ital. vol. XXXVI, pag. 137, 1906.

(4) Debbo qui esternare i miei vivi ringraziamenti al chiarissimo prof. S. Pagliani di questa R. Scuola, che mise a mia disposizione l'impianto per dette esperienze ed il di Lui Aiuto prof. Buttafarri che mi fu largo di consigli e volle gentilmente presiedere a tutte le prove eseguite.

circostanze accidentali che molto spesso sfuggono alla osservazione. Ciò non ostante io non trascurai nessuna delle precauzioni indispensabili in misure di questo genere e sopratutto curai di adoperare tubi perfettamente calibri [1] e impasti perfettamente omogenei [2]. M'imbattei però subito in una causa d'errore gravissimo al punto di togliere qualsiasi rigore ai risultati che si ottenevano e fu quello dell'influenza prevalente che ha la quantità d'acqua d'impasto sulla conducibilità delle malte.

Come è noto le pozzolane diverse richiedono quantità diversa d'acqua per dare con la calce malte a consistenza normale. Questo fatto era stato già posto in rilievo dallo stesso Giorgis, il quale aveva trovato che l'impasto normale preparato con la pozzolana del Vesuvio richiedeva appena $^1/_3$ d'acqua di quella che, a parità di altre condizioni, richiede la pozzolana di Roma.

La diversa quantità d'acqua presente nell'impasto influisce sulla conducibilità delle malte direttamente e indirettamente: nel primo caso la conducibilità varia, in generale, proporzionalmente alla quantità d'acqua presente; nel secondo caso, dovendosi sperimentare su un volume sempre costante di malta (il volume compreso tra i due dischi degli elettrodi, distanti fra loro di cm. 7), col variare della quantità d'acqua varia il peso del cilindro di malta compreso in quel volume, varia cioè il grado di addensamento del materiale solido che la corrente deve attravessare e quindi la sua resistenza specifica. E si noti che l'influenza dell'acqua è sensibile anche per piccole variazioni di essa, variazioni che in pratica sono inevitabili nella manipolazione delle malte normali.

Così per esempio, sperimentando sulla stessa pozzolana di Roma ottenni i seguenti risultati in funzione della quantità d'acqua adoperata [3].

(1) I tubi con i relativi elettrodi di rame furono appositamente costruiti dalla ditta Wallach Nachfolger.

(2) Per evitare l'influenza della diversa composizione granulometrica delle pozzolane sperimentai sempre su pozzolane ridotte in polvere finissima e passate per staccio di seta.

(3) Giorgis e Gallo calcolano in funzione della tenzione, le resistenza presentate dalle malte, nota essendo la resistenza interna del voltometro. Del voltometro da me adoperato non si conosceva il valore di quest'ultima. Potevasi bensì determinare, ma non credetti ne valesse la pena, dal momento che le prove che io eseguivo erano inconcludenti.

Impasto con p. 500 di pozzolana in polv. + p. 500 di calce spenta.

Peso del cilindro di malta kg. 0,142.

Data	Giorni	Acqua d'impasto					
		36,25 % (1)		32,15 %		37,92 %	
		V	V+X	V	V+X	V	V+X
16-VII-1910	0	118,3	74	118,3	79	118,3	81
19- » »	3	120,1	36,8	120,1	38	120,0	42
26- » »	10	120,5	28	120,5	29	120,5	32

Meno concludenti sono poi i risultati ottenuti dal paragone di malte con pozzolane diverse e imoastate con uguale quantità di acqua:

Impasti con p. 500 di pozzolana in polv. + p. 500 di calce in pasta.

Peso del cilindro di malta kg. 0,140.

Acqua d'impasto 30.39 % (2).

Valori di V + X per V = 116:

Pozzolane di	9. II. 1911	10. II	16. II	22. II	20. III
Roma	68	67,5	66	64	35,5
Catania	72	70	70,5	72 (?)	30

Le prove eseguite su campioni di malta tenuti immersi nell'acqua furono abbandonate perchè. anche dopo 20 giorni dalla

(1) V. Tensione ai poli dell'alternatore.
V + X » data dal voltometro quando è posto in serie con esso la resistenza rappresentata dal cilindro di malta.

(2) Nel peso dell'acqua d'impasto si tenne anche conto dell'umidità contenuta naturalmente nelle pozzolane che era del 10,17 % in quella di Roma. e del 0,71 % in quella di Catania.

preparazione dei provini, un po' di calce passa inevitabilmente nell'acqua e l'acqua stessa penetra imperfettamente nella massa omogenea del provino e vi resta, dopo l'asciugamento d'un giorno, in quantità variabile.

Con questo metodo quindi *si è ancora ben lungi dalla soluzione del problema che riguarda la ricerca del valore tecnico delle pozzolane* e in ciò gli Autori del metodo hanno perfettamente ragione.

R. Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri, Palermo, luglio 1911.

Ricerche sulla stricnina e brucina.

Nota III di R. CIUSA e G. SCAGLIARINI.

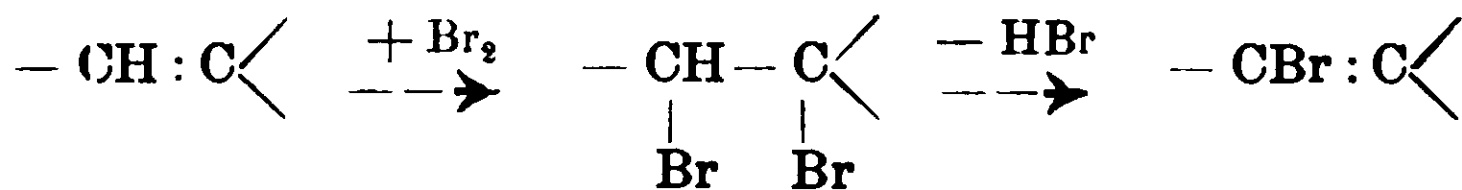
(Giunta il 18 luglio 1911).

In una nota precedente sullo stesso argomento [1] abbiamo dimostrato che per azione del bromo sulla stricnina sciolta in acido acetico glaciale si ottiene un bibromuro $C_{21}H_{22}O_2N_2Br_2$.

Questo bibromuro elimina colla massima facilità una molecola di acido bromidrico e si ottiene così la ben nota monobromostricnina fondente a 222-223°. Da quest'ultima sostanza non si riesce ad eliminare ulteriormente acido bromidrico [2].

[1] Rendiconti R. Accademia Lincei, vol. XIX, II, 555. Gazz. chim. t. 41, II, pag. 48.

[2] Da questo fatto noi avevamo concluso che nella stricnina dovesse trovarsi un aggruppamento — CH : C<, e che la monobromostricnina dovesse formarsi secondo lo schema

$$-CH:C\langle \xrightarrow{+Br_2} -\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{C}\langle \xrightarrow{-HBr} -CBr:C\langle$$

Recentemente H. Leuchs (B. *43*, 2362) ha creduto che questo modo di vedere, assieme ad altre nostre considerazioni che *colla massima riserva* avevano fatto, fossero in contradizione coll'esistenza di un doppio legame — CH : CH — da lui ammesso in seguito al fatto che per ossidazione della stricnina in soluzione acetonica con permanganato si ottiene l'acido stricninonico bicarbossilico; tanto più che per ossidazione della monobromostricnina ottiene l'A. l'ac. monobromostricninonico. Date la complessità della costituzione della molecola della stricnina la contradizione non è, a nostro modo di vedere, che apparente e noi ci proponiamo di tornare sopra l'argomento quando alcune ricerche, che abbiamo intrapreso, saranno ultimate.

Löbisch e Schoop per azione del bromo sulla soluzione solforica della stricnina avrebbero ottenuto una β-monobromostricnina differente da quella fondente a 222-223°, e che sarebbe capace di perdere ac. bromidrico per azione della potassa alcoolica (1). Ci è sembrato perciò non privo d'interesse riprendere lo studio di questa β-monobromostricnina e degli eventuali prodotti di trasformazione.

Ripetendo la preparazione nel modo descritto dagli AA. noi abbiamo ottenuto una monobromostricnina identica a quella fondente a 222-223°: non perde infatti ac. bromidrico per azione della potassa alcoolica e fornisce, sciolta in acido acetico glaciale, per azione del bromo lo stesso perbromuro $C_{21}H_{21}O_2N_2Br.HBr.Br_4.H_2O$ già descritto a proposito della α-monobromostricnina nella prima Nota (l. c.) (2).

Allo scopo di vedere se nella brucina era possibile scoprire la presenza dell'aggruppamenlo — CH : C< già ammesso per la stricnina abbiamo fatto agire il bromo sulla solnzione acetica della brucina. Nelle condizioni d'esperienza in cui ci siamo messi si ottiene un perbromuro $C_{23}H_{26}O_4N_2Br_3 . H_2O$, ed una monobromobrucina isolata allo stato di cloroplatinato. A causa della maggiore alterabilità della brucina il rendimento in prodotti analizzabili è assai scarso.

Molto probabilmente il bibromuro che si forma in un primo tempo elimina immediatamente acido bromidrico per dare la monobromobrucina.

*
* *

Allo scopo di studiare il contegno della stricnina di fronte ad alcuni reattivi, abbiamo avuto occasione di trattare la strionina in soluzione cloridrica con clorato potassico. Se la reazione si fa a freddo si ottiene la tetraclorostricnina di G. Minunni (3) $C_{21}H_{18}O_2N_2Cl_4$, riconosciuta trasformandola nell'ossima corrispondente; contempo-

(1) Monatshefte *6* 855.

(2) Questa β-monobromostricnina è da togliersi dalla letteratura. Sarebbe anzi non inutile riprendere in esame i diversi alogenoderivati della stricnina e brucina descritti nella vecchia letteratura per l'importanza che essi possono avere nello studio della costituzione dei due alcaloidi; tanto più che per alcuni di questi derivati vi sono a parer nostro dei forti dubbi sulla loro esistenza.

(3) G. Minunni, G. ch. it. *30*, I, 39.

raneamente si ottiene un'altra tetraclorostricnina amorfa, della quale non siamo riusciti ad ottenere alcun derivato nè con idrossilamina nè con p-nitrofenilidrazina. Se la reazione si fa a caldo si ottiene invece assieme a piccole quantità di tetraclorostricnina un'ottoclorostricnina. Questa ottoclorostricnina è priva di ogni azione strionica come la tetraclorostricnina di Minunni (l. c.) e come questa è di natura chetonica poichè fornisce un p-nitrofenilidrazone.

Per rispondere alla domanda quale sia l'origine della funzione chetonica in queste sostanze, bisognerebbe conoscere la natura della funzione del secondo atomo d'ossigeno nella stricnina.

Le ipotesi che si fanno in proposito sono:

1) L'atomo d'ossigeno in questione forma parte di un anello eterociclico. (Tafel) (1).

2) La stricnina contiene un idrossile fenico: (G. Minunni) (2).

3) La stricnina è di natura chetonica, ma la funzione chetonica non si può manifestare per impedimenti sterici (H. Leuchs) (3).

4) La stricnina è un alcool secondario. (Perkin) (4).

I risultati delle nostre esperienze porterebbero un nuovo appoggio alla seconda ipotesi. pel fatto che in generale i composti fenolici trattati nelle stesse condizioni danno luogo a sostanze di natura chetonica (5). Non è impossibile però che noi ci troviamo di fronte a una reazione del tutto speciale. analoga p. es. a quella colla quale si ottiene la cincotossina della cinconina. Secondo noi allo stato attuale delle conoscenze ogni ipotesi sulla natura del secondo atomo d'ossigeno della stricnina è alquanto prematura (6).

*
* *

Nel corso di queste nostre ricerche abbiamo creduto utile studiare l'azione fisiologica di alcune sostanze descritte in questa e nelle note precedenti.

(1) Annalen *301*, 293.
(2) Gazz. chim. ital. *30*, I, 39.
(3) Berichte *41*, 1711 4393; *42* 770 2494 2681 3067 3703.
(4) Transactions of the Che. Soc. 1910, *97*, 305.
(5) Annalen *152*, 301.
(6) Nella speranza di poter aver qualche dato sulla natura dell'atomo di ossigeno in questione è stato iniziato lo studio dell'azione dei composti organo magnesiaci sulla brucina.

I due bibromuri $C_{22}H_{22}O_2N_2Br_2$ fondenti rispettivamente a 122 e 260°, la monobromostricnina [1] ed il corrispondente perbromuro si son dimostrati tossici in grado non inferiore alla stricnina stessa. L'ottoclorostricnina come la tetraclorostricnina di Minunni (l c.) non è affatto tossica.

Parimenti completamente privo di ogni azione tossica si è dimostrato l'acido $C_{29}H_{22}O_6N_2$ che è stato descritto nella nota precedente [2].

PARTE SPERIMENTALE

1) *Monobromo stricnina di Löbisch e Schoop.*

La preparazione fu fatta come prescrivono gli AA. sciogliendo la stricnina in acido solforico concentrato ed aggiungendo il bromo sospeso in acido solforico: si separa il bromo che non si combina si diluisce con acqua e si mette in libertà la base con ammoniaca. Si ottiene in questa maniera una sostanza che per il suo aspetto, solubilità e punto di fusione è identica alla monobromostricnina fondente a 222-223°. Un miscuglio delie due sostanze fonde alla stessa temperatura. Per trattamento con bromo della soluzione in acido acetico glaciale si ha lo stesso perbromuro $C_{22}H_{22}O_2N_2Br_6 . H_2O$ descritto nella nota precedente a proposito della monobromostricnina.

Gr. 0,1260 di sostanza diedero gr. 0,1710 di AgBr.

Gr. 0,1426 di sostanza diedero gr. 0,1930 di AgBr.

$C_{21}H_{22}O_2N_2Br_6 . H_2O$ Calc. Br: 57,76; trovato: 57,75; 57,82.

Come la monobromostricnina di Beckurts fusibile a 222-223° questa monobromostricnina non perde acido bromidrico riscaldata in tubo chiuso con potassa alcoolica.

2) *Azione del bromo sulla brucina.*

Ad una soluzione di brucina anidra sciolta in 25 volte il suo peso di acido acetico glaciale si aggiunge, raffreddando con acqua, del bromo sciolto parimenti in acido acetico glaciale. Si separò

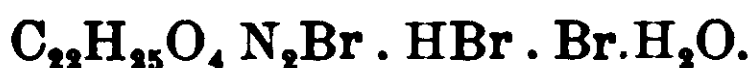
[1] L'azione farmacologica della mono bromo stricnina è stata già studiata da Löbisch e Schoop, Monatshefte, *1885*, 861.

[2] Le ricerche intorno alla tossicità di queste sostanze furono eseguite nel Laboratorio di Farmacologia dell'Università di Camerino dal prof. R. Luzzatto, al quale qui porgiamo i nostri ringraziamenti.

immediatamente una sostanza bruna che fu prima seccata nel vuoto su potassa, e poi finalmente polverizzata ed estratta con alcool metilico a caldo. La porzione insolubile fu cristallizzata dall'acido acetico glaciale.

Per la formula $C_{23}H_{26}O_4N_2Br_3 . H_2O$
Calcolato Br: 36,80; — N: 4,29
Trovato Br: 36,84; 36,74. N: 4,43.

Questa sostanza che dall'acido acetico glaciale si ha sotto forma di aghetti giallognoli ha tutti i caratteri di un perbromuro: assai facilmente si tratta di un perbromuro della formula

$$C_{22}H_{25}O_4\,N_2Br . HBr . Br.H_2O.$$

È pochissimo solubile in tutti i solventi anche a caldo, riscaldata nel tubicino a 270° non è ancor fusa.

L'alcool metilico, col quale fu estratto il prodotto della reazione, per raffreddamento non lasciò depositare che quantità trascurabili di una sostanza pulverulenta. Per concentrazione e per aggiunta di acido cloroplatinico si ebbe un cloroplatinato che fu cristallizzato dall'alcool diluito. Questo cloroplatinato all'analisi diede dei numeri che concordano con quelli richiesti dal cloroplatinato di una monobromobrucina con una molecola d'acqua:

$(C_{23}H_{25}N_2O_4Br)_2H_2PtCl_6 . H_2O$ Calc. C: 40.17; H: 3.95: Pt: 14,17;
$(C_{23}H_{25}N_2O_4Br)_2H_2PtCl_6$ Calc. C: 40,17; H: 3.95; Pt: 14.17; — Cl 15,50 — Br 11,64

Trovato C: 39.57; H: 4.00; Pt; 13,87; 13.95; 14,07 - Cl 15,20 15,19 - Br: 11.48; 11,76.

L'acqua di cristallizzazione non si potè determinare perchè la sostanza si scompone. Questo cloroplatinato si cristallizza dall'alcool diluito sotto forma di una polvere cristallina rossa; scaldate nel tubicino si compone senza fondere.

3) *Trattamento della stricnina in soluzione cloridrica con clorato potassico.*

A 10 gr. di stricnina sciolti in circa 200 ccm. di HCl conc. si aggiungono a piccole porzioni per volta, raffreddando esternamente con acqua, ed agitando continuamente 12 gr. di clorato potassico finamente polverizzato. Lentamente si separa una sostanza la cui quantità aumenta specialmente in ultimo.

Finita la reazione si lascia il miscuglie a se per un paio di

ore, si filtra quindi alla pompa ed il precipitato si lava prima con acido cloridrico e poi abbondantemente con acqua. La sostanza che rimane sul filtro si stempera con poco alcool assoluto: da principio il precipitato si scioglie, quasi subito però comincia a separarsi una sostanza bianca sotto forma di polvere finissima, che filtrata e lavata con alcool fu cristallizzata a piccole porzioni per volta dall'acido acetico glaciale. Si ottiene così una sostanza che all'aspetto, carattere di solubilità ed all'analisi dimostra essere la tetraclorostricnina di Minunni.

Gr. 0,1350 di sost. diedero gr: 0,1794 di AgCl.

$C_{21}H_{18}O_2N_2Cl_4 . HCl . 2H_2O$ Calc. Cl : 32,59 ; trovato 32,86.

La sostanza fu fatta ulteriormente reagire con idrossilamina, e trasformata nel cloridrato dell'ossima corrispondente già descritto da Minunni.

A gr. 1 di sostanza sospesa in 15 ccm. di alcool si aggiungono gr. 0,5 di cloridrato di idrossilamina e si fa bollire a ricadere. Dopo circa un'ora la sostanza si scioglie e il cloridrato si separa sotto forma di una polvere cristallina bianchissima. Lavata con alcool bollente e seccata su acido solforico fu sottoposta all'analisi.

Gr. 0,1992 di sost. diedero 13 ccm. di N misurati a 12° e 746 mm.

$C_{21}H_{18}O(:NOH)N_2Cl_4 . HCl . 2\,{}^1/_2\, H_2O$: Calc. N : 7,30. Trovato N 7,60.

Dall'alcool di stemperamento da cui si separa la tetraclorosticnina per aggiunta d'acqua si ottiene una sostanza polverulenta ohe non si riuscì a cristallizzare da alcun solvente. Per purificarla l'abbiamo sciolta in alcool e precipitata con etere, e seccata su acido solforico sino a peso costante.

All'analisi si dimostra isomera della sostanza precedente.

Gr. 0,1732 di sost. diedero gr. 0,2250 di AgCl.

$C_{21}H_{18}O_2N_2Cl_4 . HCl . 2\,H_2O$ Calc. Cl 32,59 ; trovato 32,12.

Questa sostanza è solubilissima in alcool etilico. metilico ed in acido acetico anche a freddo, insolubile in etere benzolo e ligroina, scaldate nel tubicino annerisce senza fondere. Non pare che reagisca nè con idrossilamina nè con p-nitrofenilidrazina. Non fu perciò studiata ulteriormente.

In una seconda serie di esperienze l'aggiunta del clorato potassico alla soluzione cloridrica della stricnina fu fatta senza raffreddare: per il calore che si sviluppa dalla reazione la massa si

riscalda alquanto. La sostanza ohe si separa è colorata in giallo. La separazione dei prodotti della reazione si eseguì stemperando la massa, precedentemente lavata con acido cloridrico e con acqua. con alcool assoluto. Dal liquido alcoolico in questo caso si separano soltanto piccole quantità di tetraclorostricnina. Il liquido alcoolico per aggiunta di ac. cloridrico concentrato. fornisce un abbondante precipitato di una sostanza cristallina giallognola che non si riuscì a cristallizzare da alcun solvente. Sciolta in alcool fu precipitata con acido cloridrico, lavata con acido cloridrico e poi con acqua e seccata su porcellana porosa. All'analisi dà dei numeri che si avvicinano assai a quelli richiesti da una ottoclorostricnina; data la natura della sostanza anche ripetendo il metodo di purificazione su accennato non si riuscì ad ottenere dei numeri migliori.

$C_{21}H_{14}O_2N_2Cl_8.3H_2O$ Calo. C 37,97; H 3,01. N 4,22; Cl: 42,73.

Trovato C: 38,68 38,28 H 3,66 3,57; N 4,40; Cl: 42,08 41,83.

La sostanza si presenta sotto forma di una polvere cristallina giallognola, solubilissima in alcool, etere, cloroformio ed ac. acetico, poco solubile in benzolo, insolubile in acqua. Si scioglie negli alcali con colorazione rosso scura, non si scioglie nei carbonati. Riscaldata nel tubicino annerisce senza fondere.

Trattata in soluzione acetica con acetato di p-nitrofenilidrazina fornisce un p-nitrofenilidrazone sotto forma di una polvere color arancio. Da una determinazione d'azoto eseguita sulla sostanza purificata sciogliendola in alcool e precipitandola frazionatamente coll'aoqua si deduce che ha reagito una sola molecola di p-nitrofenilidrazina.

Gr. 0,1208 di sost. diedero ccm. 9,3 di N a 9° e 754 mm.

$C_{21}H_{14}ON_2Cl_8 . 3H_2O : N_2HC_6H_4NO_2$ Cale. N 8,76, Trovato 9,18.

Queste ricerche saranno continuate.

Bologna, Istituto di Chimica Generale dell' Università.

Uretani e acetato mercurico.

Nota di A. PIERONI

(*Giunta il 19 luglio 1911*).

È noto che l'idrogeno del gruppo amidico in molti composti può venire in parte o totalmente sostituito dal mercurio o da residui di combinazioni mercuriche e che queste sostituzioni sono tanto più possibili quanto più negativi sono i complessi molecolari a cui il gruppo NH_2 è legato.

Dato il carattere degli uretani mi sembrò interessante studiare il loro comportamento in rapporto all'acetato mercurico.

Considerando che il carattere negativo degli uretani va aumentando progressivamente dal primo (metiluretano) agli omologhi che lo seguono, è facile dedurre che le combinazioni mercuriche più stabili si devono ottenere cogli uretani superiori e le più basiche con quelli inferiori. Infatti mentre mi è stato possibile ottenere l'idrossido di mercuriometiluretano e il corrispondente acetato nelle stesse condizioni di esperienza non fu possibile ottenere queste combinazioni del derivato etilico e di quello isamilico. D'altra parte mentre la combinazione mercuriata del metiluretano e quella dell'etile sono abbastanza facilmente alterate dalla potassa caustica a freddo, quella dell'isoamile non si altera, in presenza dei detti reattivi, che per lunga ebollizione.

PARTE SPERIMENTALE

L'idrossido di *mercurio metiluretano* $CO\langle{}^{NH.Hg.OH}_{OCH_3}$

Si ottenne trattando una soluzione alcoolica di metiluretano ed acetato mercurico in quantità equimolecolari con un leggero eccesso di potassa caustica pure in soluzione alcoolica; si produsse un precipitato bianco gelatinoso che fu concentrato e lavato mediante la centrifugazione; i lavamenti furono fatti prima con alcool e poi con acqua. Il prodotto purificato, fu disteso sopra un grande vetro d'orologio, seccato prima all'aria e poi sull'acido solforico.

Era in forma di squame trasparenti leggermente gialle friabili insolubili nei solventi ordinari, di reazione fortemente alcalina. Per

azione del calore si decompose senza fondere. Trattato con una soluzione di ioduro di sodio si sciolse lentamente impartendo al liquido forte reazione caustica. All'analisi diede risultati seguenti:

Calcolato per $C_2H_5O_2NHg$		Trovato	
		I	II
68.72	Hg %	69.08	68.87

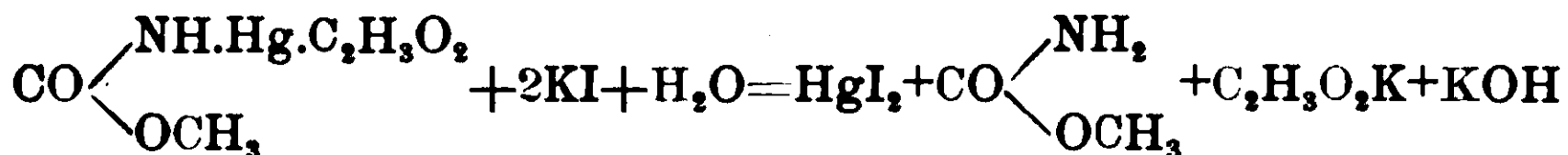
L'*acetato di mercuriometiluretano* $CO\langle{NH.Hg.C_2H_3O_2 \atop OCH_3}$

Si preparò sciogliendo quantità equimoleoolari di metiluretano ed acetato mercurico in poca aoqua scaldata a oirca 60°.

Il prodotto si separò dopo qualche tempo dalla soluzione, mantenuta sopra l'ossido di calcio, cristallizzato in mammelloni di aghi microscopici insolubili nei solventi ordinari. Per azione del calore fonde decomponendosi. All'analisi diede i risultati seguenti:

	Calcolato per $C_4H_7O_4NHg$	Trovato I	II	III	IV
N %	4,20	3.96	—	—	—
H	2,10	—	1,99	—	—
C	14.41	—	14,79	—	—
Hg	60,06	—	—	60,01	60,03

Questo sale trattato con una soluzione di ioduro di potassio si decompone nel modo seguente:

$$CO\langle{NH.Hg.C_2H_3O_2 \atop OCH_3} + 2KI + H_2O = HgI_2 + CO\langle{NH_2 \atop OCH_3} + C_2H_3O_2K + KOH$$

cioè per 100 parti di sale si ottengono parti 16,82 di potassa caustica.

	Calcolato	Trovato I	II
KOH %	16,82	16,29	16,43

Mercurioetiluretano $CO\langle{NHg \atop OC_2H_5}$

Gr. 10 di etiluretano vennero sciolti in cc. 40 di acqua, alla soluzione si aggiunsero poco per volta, agitando, gr. 16 di aoetato mercurico che si sciolse prontamente; la massa lasciata a sè per qualche tempo depose un prodotto cristallizzato in mammelloni di

aghi microscopici insolubili nei solventi ordinari. Al calore si decompose senza fondere. Il prodotto polverizzato finamente e seccato all'aria contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione che perde sopra l'acido solforico nel vuoto e riassorbe nuovamente all'aria.

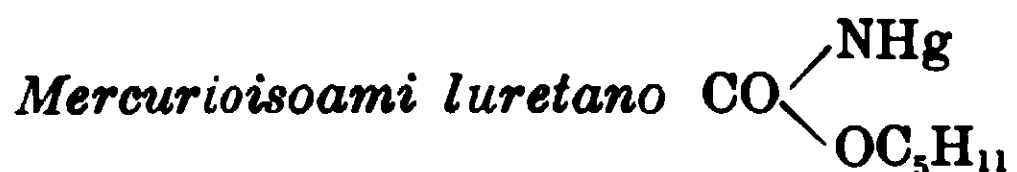
Calc. per $C_3H_5O_2NHg \cdot H_2O$: H_2O % 5,66; Trovato: H_2 % 5.68.

Il prodotto contenente acqua di cristallizzazione all'analisi diede i risultati seguenti:

	Calcolato per $C_8H_5O_2NHgH_2O$	Trovato I	II	III	IV
Hg %	65.57	65.93	65.80	—	—
N	4,60	—	—	5,07	—
C	11.80	—	—	—	11,92
H	2,92	—	—	—	1.92

Il mercurio etiluretano anidro diede all'analisi:

	Calcolato $O_3H_5O_3NHg$	Trovato I	II
Hg %	69,65	69.48	69.73

Mercurioisoami luretano $CO\begin{matrix}\diagup NHg \\ \diagdown OC_5H_{11}\end{matrix}$

Si ottenne aggiungendo ad una soluzione alcoolica normale di isoamiluretano una grammimolecola di acetato mercurico; dopo qualche giorno si separò il prodotto cristallizzato in mammelloni.

Esso è difficilmente solubile nei solventi ordinari, si scioglie nel cloroformio e se ne separa per aggiunta di etere di petrolio. Scaldato, fonde decomponendosi a circa 165°.

All'analisi diede i risultati seguenti:

	Calcolato per $C_6H_{11}O_3NHg$	Trovato I	II	III
N %	4.34	3,90	—	—
Hg	61,91	—	61.75	61,55

Questo composto trattato con una soluzione di ioduro di sodio si decompone sciogliendosi mentre il liquido assume reazione caustica.

	Calcolato	Trovato I	II
NaOH %	24,76	23,80	24,14

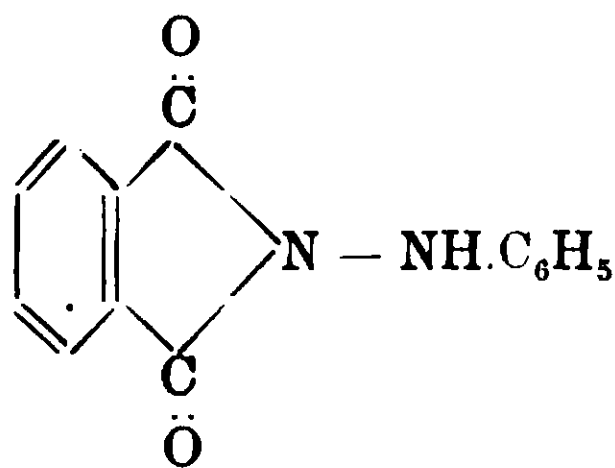
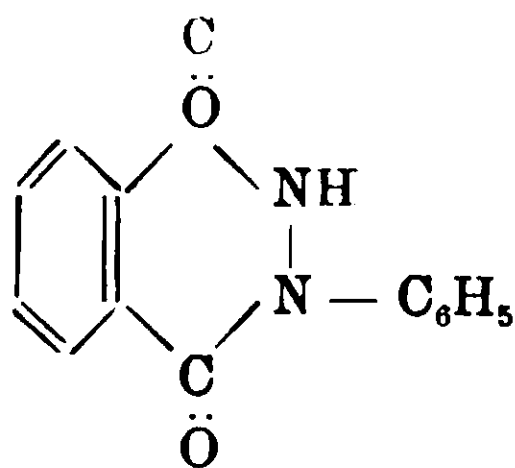
Istituto di Chimica Farmaceutica. Università di Bologna, luglio 1911.

N. Amino-naftalimide e derivati (1).

Nota di A. OSTROGOVICH e M. MIHAILESCU.

INTRODUZIONE.

Le ricerche fatte dal Pellizzari (2). Hötte (3), Pickel (4) e Just (5), intorno all'azione della fenilidrazina sull'anidride, l'imide ed il cloruro dell'acido ftalico, hanno dimostrato che si possono ottenere due prodotti di condensazione isomeri a cui spettano le formole seguenti:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N - NH.C_6H_5 \qquad\qquad C_6H_4\begin{matrix}CO - NH\\CO - N - C_6H_5\end{matrix}$$

Anilftalimide (Pellizzari) α.Ftalilfenidrazina (Hötte) — Ftalfenilidrazide (Pellizzari) β.Ftalilfenilidrazina (Hötte)

D'altra parte le ricerche del Curtius coi suoi allievi Rothemburg (6), Försterling (7) e Davidis (8) hanno provato che anche l'idrazina, reagendo cogli stessi derivati ftalici, dà origine a due prodotti, fra loro isomeri, ma aventi rispettivamente la stessa costituzione dei derivati fenilici suddetti e cioè:

(1) Questo lavoro è stato eseguito, per mio suggerimento e sotto la mia direzione, dal signor Mihailescu ed è stato da lui presentato, nel giugno del 1910, come tesi per la laurea in chimica.

N. B. — *In questa nota però si trovano esposte anche alcune nuove esperienze e alcuni dati di fatto che abbiamo osservato dopo la presentazione del lavoro di tesi.* A. Ostrogovich.

(2) G. Pellizzari. Questa Gazz. XVI, 200 (1886); L'Orosi X pag. 6 e Ref. in Ber. XX, 512 (1887).

(3) B. Hoette. Journ. f. pr. Chem. [2] 35, pag. 265 (1887).

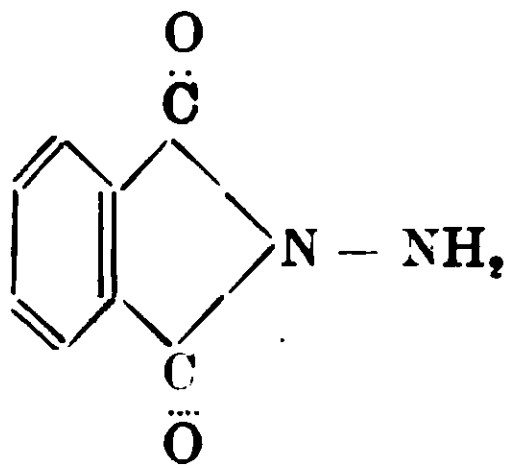
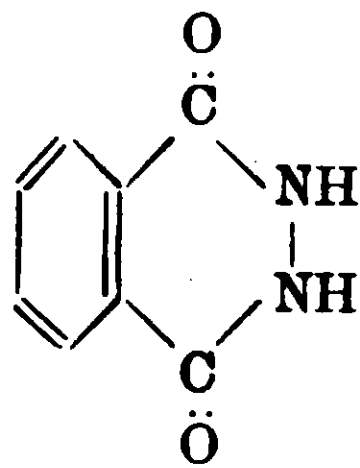
(4) M. Pickel. Lieb. Ann. 232, pag. 228 (1886).

(5) F. Just. Ber. XIX, pag. 1204 (1886).

(6) Ber. 27 pag. 691 (1894).

(7) Journ. f. pr. Chem. [2] 51, pag. 371 (1895).

(8) Journ. f. pr. Chem. [2] 54, pag. 66 (1896).

$N-NH_2$ (N.amino-ftalimide) — NH, NH (Ftalilidrazide)

N.amino-ftalimide Ftalilidrazide

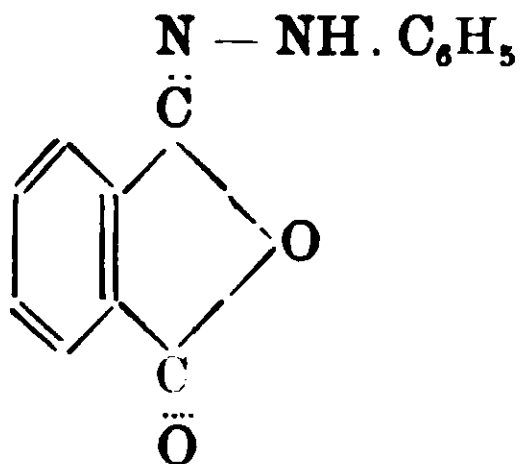
Per ciò che concerne l'anilftalimide, è da osservare che l'Just, contrariamente alle vedute del Pellizzari e degli altri due chimici, le ha attribuito una costituzione asimmetrica, rappresentandola col seguente schema:

N — NH . C_6H_5

C

O

C

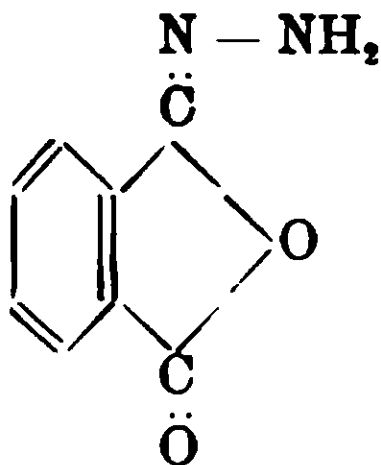
O

Lo stesso deve dirsi riguardo alla N. amino-ftalimide del Rothemburg. Difatti egli, osservando che l'idrazina non reagisce affatto colla succinimide, neppure allo stato di idrato puro, mentre reagisce facilmente colla ftalimide, vuol spiegare questa differenza nel comportamento delle due imidi, attribuendo alla succinimide la costituzione simmetrica ed ammettendo invece, anch'egli, per la ftalimide la costituzione asimmetrica. Egli attribuisce quindi alla N. amino-ftalimide, che ne prende origine, la costituzione asimmetrica e la rappresenta nel modo seguente:

N — NH_2

C

O

C

O

Ci sembra, peraltro, che questo ragionamento non possa essere in verun modo accettato poichè, in seguito alle ricerche dell'Au–

ger (1), si conosce già, fino dal 1890, la *isoftalimide*, che ha proprietà del tutto differenti dalla ftalimide ordinaria. Infatti, per quanto essa cristallizzi in lunghi aghi incolori, poco solubili in acqua, e somigli perciò nell'aspetto alla ftalimide ordinaria, essa si comporta in modo del tutto differente. Riscaldandola lentamente essa mostra, è vero, lo stesso punto di fusione (228°) della ftalimide ordinaria; ma se si riscalda bruscamente, essa si fonde già a 145°, dando un liquido perfettamente limpido e quindi, dopo circa mezzo minuto si solidifica di nuovo senza che avvenga alcun svolgimento di gas. Alzando allora la temperatura non si rifonde che a 228°, punto di fusione della ftalimide ordinaria. Da ciò risulta evidente che, ad una temperatura di poco superiore ai 145°, avviene una trasposizione molecolare e, dalla forma asimmetrica, essa passa alla forma simmetrica ordinaria, più stabile. »

Questa isoftalimide si può ricristallizzare, secondo l'Auger, dall'acqua calda; bisogna però riscaldarla un tempo molto breve (un minuto o due); se si prolunga il riscaldamento per 5 o 6 minuti, essa non cristallizza più per raffreddamento, poichè si trasforma dapprima in acido ftalammico e in seguito in ftalato acido d'ammonio, idrolizzandosi. Del resto questa maggiore facilità con cui si idrolizza l'isoftalimide dell'Auger, in confronto colla ftalimide ordinaria, è stata osservata anche da Hoogewerf e van Dorp (2) durante le loro ricerche sulle isoftalimidi alchiliche ed altre isoimidi le quali, fra altre proprietà, si differenziano appunto nettamente, dalle isomere simmetriche per questa proprietà di idrolizzarsi molto più facilmente.

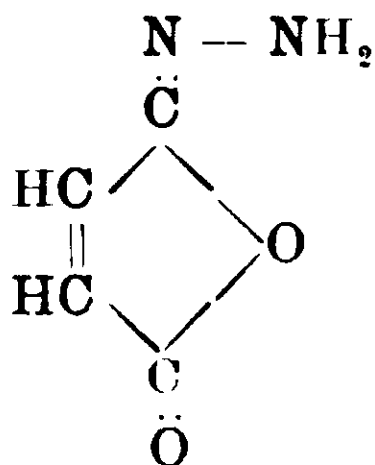
Da ciò che si è detto risulta evidente che il Rothemburg deve aver lavorato colla ftalimide ordinaria simmetrica e non con quella asimmetrica. Siccome egli non menziona affatto il lavoro dell'Auger, che era stato pubblicato circa quattro anni avanti, è presumibile che gli sia passato inosservato ed è perciò da ritenere con certezza che la ftalimide da lui adoperata debba essere quella ordinaria.

Per gli stessi motivi si deve ritenere ohe anche l'Just debba aver adoperato la ftalimide ordinaria e ciò tanto più, inquantochè,

(1) V. Auger. Ann. Ch. et Ph. [6] 22, pag. 305 (1890).
(2) Rec. des Tr. ch. 10 pag. 4 (1891); 12, pag. 12 (1893); 13, pag. 93 (1894); 14 pag. 252 (1895).

all'epoca della pubblicazione del suo lavoro, non si conosceva ancora la fta'imide asimmetrica.

Una prova di più in favore di queste considerazioni si ha confrontando il modo di comportarsi della N. aminoftalimide del Rothemburg con quello della N. aminomaleinimide, ottenuta dal Försterling ([1]), alla quale egli giustamente attribuisce la costituzione asimmetrica:

```
          N — NH2
          ‖
          C
   HC  /    \
   ||         >O
   HC  \    /
          C
          ‖
          O
```

e che perciò dovrebbe chiamarsi più esattamente:

N. amino-isomaleinimide.

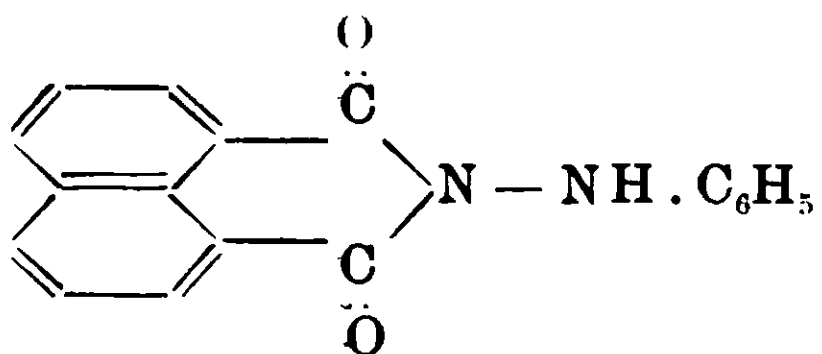
In quest'ultima si osserva appunto la grande facilità a idrolizzarsi; difatti essa riduce la soluzione ammoniacale di nitrato d'argento e, per agitazione della sua soluzione acquosa coll'aldeide benzoica, invece di ottenere il derivato benzilidenico corrispondente, si ottiene *benzalazina* ($C_6H_5 - CH = N - N = CH - C_6H_5$). Quest'ultimo fatto soprattutto prova all'evidenza che il gruppo idrazinico si stacca, per idrolisi, colla massima facilità dal residuo maleico, nello stesso modo che l'imino della isoftalimide dell'Auger o l'alchilimino delle alchil-isoftalimidi di Hoogewerf e van Dorp, si staccano dal residuo ftalico.

È appunto in base a questi fatti, che, contrariamente alle vedute del Rothemburg, abbiamo ammesso per la sua N. aminoftalimide la formola simmetrica e che lo stesso abbiamo fatto per l'anilftalimide, adottando la formola simmetrica, proposta dal Pellizzari ed ammessa anche dal Hoette e dal Pickel, e non quella asimmetrica, data dall'Just.

([1]) Loco cit. pag. 387.

* * *

Nella serie naftalica si conosce soltanto l'analogo della anil-ftalimide, che è stato ottenuto da Georges Jaubert ([1]) riscaldando, per circa un'ora a 170°. un miscuglio equimolecolare di anidride naftalica e di fenilidrazina. Questo composto è rappresentato dal Jaubert col seguente schema simmetrico:

O
C
N — NH . C_6H_5
C
O

ma gli assegna il nome di naftalfenilidrazone, che non corrisponde affatto alla sua costituzione.

Il nome che gli spetta, anche per analogia col derivato corrispondente della serie ftalica è quello di:

N . anil-naftalimide.

Manca, in questa serie naftalica, il composto corrispondente alla ftal-fenilidrazide. È possibile però che un tale composto sia molto difficile ad ottenersi perchè verrebbe ad avere un ciclo eptagonale con due atomi d'azoto facenti parte del ciclo stesso.

Mancavano pure, completamente, ricerche intorno all'azione dell'idrazina, tanto sull'anidride naftalica, quanto sull'imide corrispondente ([2]).

Era perciò interessante di intraprendere questo studio poichè data appunto la costituzione dell'acido naftalico era da prevedersi che, invece di ottenere due idrazidi isomere, come nel caso della serie ftalica, si sarebbe ottenuto lo stesso prodotto di condensazione, con un solo atomo di azoto in ciclo, tanto partendo dall'anidride naftalica. quanto dalla sua imide.

È appunto ciò che l'esperienza ha pienamente confermato.

([1]) Questa Gazzetta 25, pag. 246 (1895) e Ber. 28, pag. 360 (1895).

([2]) Per quanto è a nostra conoscenza il cloruro dell'acido naftalico non è stato ancora ottenuto.

Aggiungendo ad una soluzione bollente di anidride naftalica in acido acetico glaciale, una soluzione acquosa, calda, di solfato di idrazina e di acetato di sodio e lasciando quindi che il miscuglio bolla ancora qualche minuto, la soluzione si ingiallisce e per raffreddamento si depongono lunghi aghi gialli, con splendore sericeo, insolubili in acqua e fusibili a 262°.

Numerose analisi eseguite su questa sostanza, proveniente anche da preparazioni diverse, hanno dimostrato che la sua composizione corrisponde perfettamente alla formola

$$C_{12}H_8O_2N_2$$

e che per conseguenza la reazione fra l'anidride naftalica e l'idrazina è avvenuta secondo l'equazione:

$$C_{12}H_6O_3 + H_2N - NH_2 \; = \; H_2O + C_{12}H_8O_2N_2$$

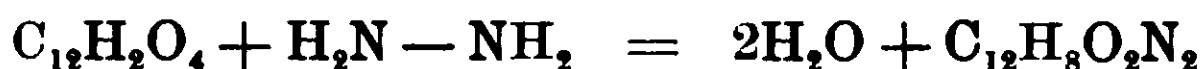
Se invece dell'anidride naftalica si adopera la naftalimide si ottiene lo stesso prodotto, ma in questo caso la reazione avviene molto più lentamente poichè, anche dopo due ore di ebullizione, nelle condizioni suddette, il rendimento è molto scarso. Se però si opera in tubo chiuso e si scalda per varie ore a 200-220°, il rendimento anche in questo caso è quantitativo ed il prodotto che se ne ottiene cristallizza in lunghi aghi gialli, aventi lo stesso aspetto e le stesse proprietà di quello preparato coll'anidride naftalica.

La formazione di esso è rappresentata, quindi, dalla seguente equazione:

$$C_{12}H_7O_2N + H_2N - NH_2 \; = \; NH_3 + C_{12}H_2O_2N_2$$

È da notare inoltre che si giunge sempre allo stesso composto anche partendo dall'acido naftalico, senza aver bisogno di trasformarlo in anidride od in imide. Difatti scaldando una soluzione alcalina di naftalato di potassio con solfato di idrazina o meglio ancora col bicloridrato (i quali naturalmente si trasformano in idrato di idrazina) si osserva subito che la soluzione s' ingiallisce e comincia a deporre piccoli aghetti gialli, la cui quantità aumenta col riscaldamento. La sostanza così ottenuta è identica a quella preparata coi metodi precedenti.

La reazione si può rappresentare, in questo caso, per mezzo dell'equazione seguente:

$$C_{12}H_2O_4 + H_2N - NH_2 = 2H_2O + C_{12}H_8O_2N_2$$

Questa sostanza ha proprietà basiche abbastanza pronunciate, poichè siamo riusciti a preparare il solfato, il cloridrato, il cloroplatinato ed il picrato corrispondenti.

Essa si fonde nettamente a 262° e, per ulteriore riscaldamento distilla senza decomposizione.

È straordinariamente resistente ai reattivi idrolizzanti tanto acidi che alcalini, diluiti o concentrati e perfino a caldo.

Dà colla massima facilità prodotti di condensazione colle aldeidi e col benzochinone.

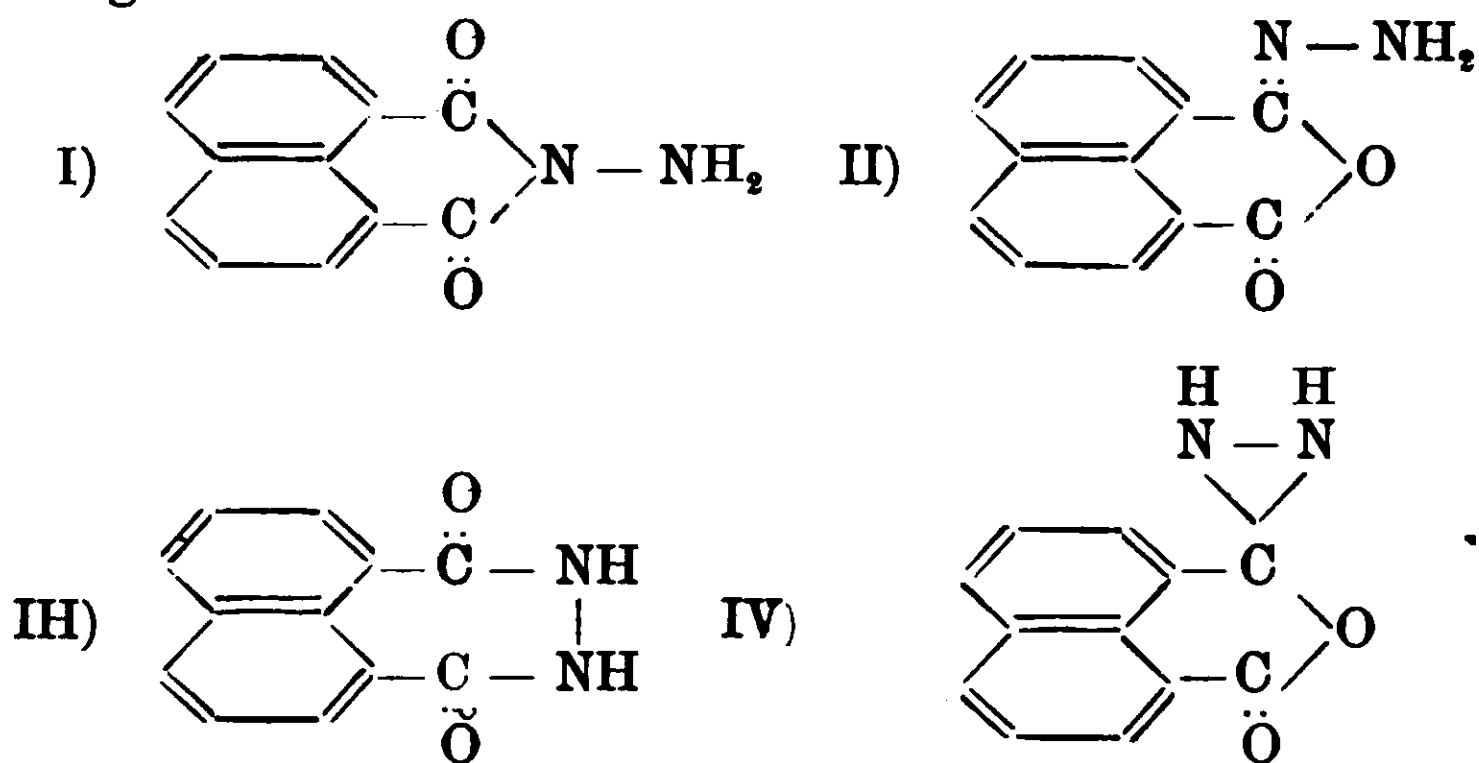
Per azione della formamide o delle anidridi degli acidi monobasici si ottengono esclusivamente derivati monoacilici.

D'altra parte però le anidridi degli acidi bibasici reagiscono con questa sostanza dando prodotti di condensazione, con eliminazione di una molecola d'acqua.

L'ossido mercurico non l'attacca affatto; soltanto l'acido nitroso e l'ipobromito di sodio alcalino l'ossidano, producendo *naftalimide*.

Date queste proprietà, è facile riconoscere che, dei quattro schemi seguenti:

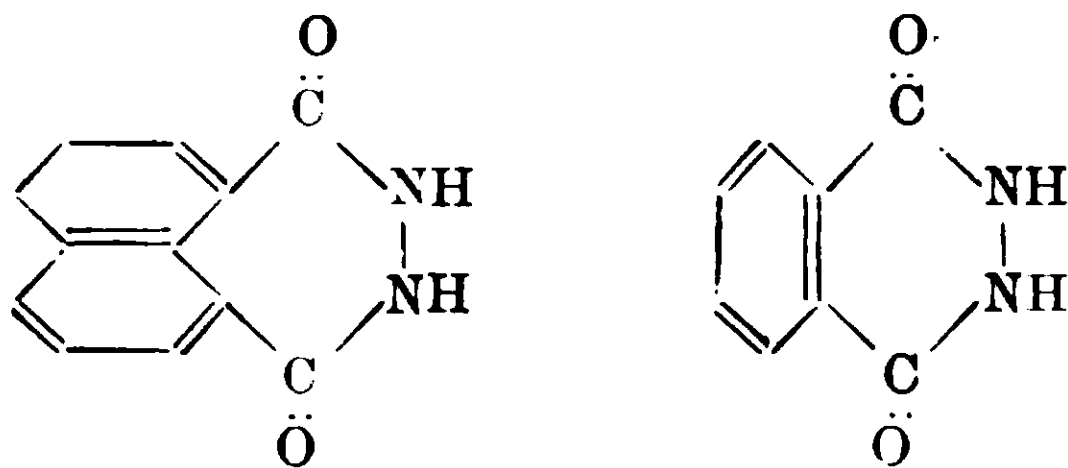
I) $C_{10}H_6 \langle (CO)(CO) \rangle N - NH_2$ II) $C_{10}H_6 \langle C(=N-NH_2) - O - CO \rangle$

III) $C_{10}H_6 \langle CO - NH - NH - CO \rangle$ IV) $C_{10}H_6 \langle C(HN-NH) - O - CO \rangle$

che si possono prendere in considerazione per una tale sostanza, il solo schema I spiega perfettamente tutte le sue proprietà.

Lo schema IV si può subito eliminare invocando gli stessi motivi in base ai quali il Försterling ha respinto lo schema analogo per il derivato ftalico corrispondente [1].

[1] Försterling, loc. cit. pag. 373.

Lo schema III cade anch'esso poichè, se la sostanza avesse una tale costituzione, essa risulterebbe l'analogo della ftalidrazide del Försterling, come è indicato dai due schemi seguenti:

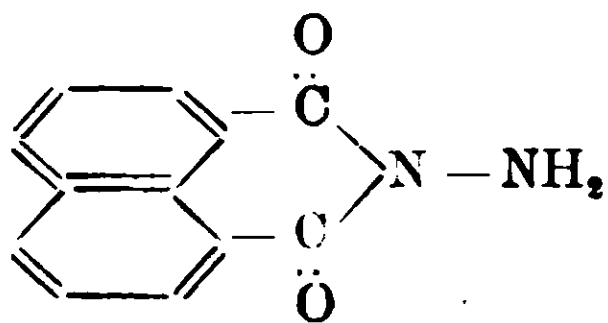
```
           O                      O
           ¨                      ¨
           C                      C
 /‾‾‾‾\\/    \NH        //\/    \NH
 \====/        |        |  ||      |
 /    \       /NH       |  ||     /NH
 \____//\    /          \\/ \    /
           C                      C
           ¨                      ¨
           O                      O
```

essa dovrebbe avere perciò, carattere acido, piuttosto che basico; non dovrebbe reagire colle aldeidi e dovrebbe dare derivati diacilici; inoltre, con una tale costituzione, non dovrebbe condensarsi colle anidridi degli acidi bibasici, eliminandosi una molecola di acqua.

La ftalidrazide del Försterling dà infatti un sale di sodio, quello di potassio e uno di bario. Per azione dell'anidride acetica, dà un derivato diacetilico e non dà neppure traccia di prodotto di condensazione coll'aldeide benzoica.

Rimangono quindi gli schemi I e II, i quali per avere entrambi un gruppo amidogeno permettono, altrettanto bene, di spiegare la basicità della sostanza in questione, la facilità colla quale essa reagisce colle aldeidi, come pure la formazione dei derivati monoacilici e dei prodotti di condensazione colle anidridi degli acidi bibasici.

Però lo schema II non rende affatto conto della grande resistenza che questa sostanza offre verso i reattivi idrolizzanti. Difatti se avesse una tale costituzione essa diverebbe un derivato della naftalimide asimmetrica. Ora, dai lavori dell'Auger e di Hoogewerf e van Dorp, risulta chiaramente che le imidi asimmetriche si idrolizzano facilissimamente. Inoltre se avesse realmente una tale costituzione asimmetrica, essa risulterebbe un analogo della N-amino-isomaleinimide ottenuta dal Försterling; ma, come si è visto più sopra, quest'ultima sostanza perde, per idrolisi, colla massima facilità, il gruppo idrazinico.

Da tutto ciò risulta chiaro che al prodotto in questione spetta con sicurezza la costituzione simmetrica, rappresentata dallo schema:

O
C
N — NH_2
C
O

e che perciò si deve chiamarla: *N. amino-naftalimide.*

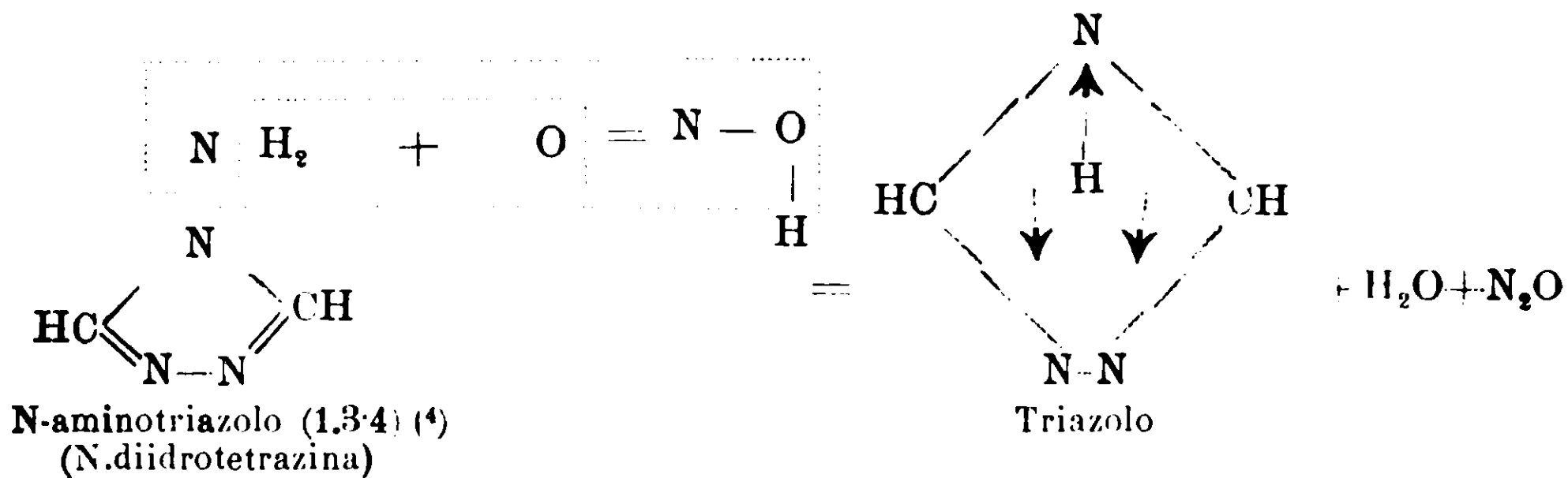
Una prova di più per questa formola simmetrica l'abbiamo nel fatto che questa sostanza si ottiene anche partendo dalla naftalimide. Ora, tutte le proprietà della naftalimide, conosciuta finora, corrispondono unicamente alla costituzione simmetrica.

Infine, sempre in appoggio di questa asserzione, si deve tener conto che la N. amino-naftalimide si può trasformare nuovamente nella naftalimide primitiva, per azione dell'acido nitroso, come pure per azione dell'ipobromito di sodio, alcalino.

Questo modo speciale di reagire dell'acido nitroso sopra gli N. aminoderivati, osservato per la prima volta da E. Fischer e Hunsalz ([1]), è stato studiato, come è noto, in questi ultimi anni sopratutto dal Bülow, che ne ha fatto una reazione diagnostica per gli N. amino-derivati ([2]).

Il Bülow rappresenta la trasformazione dell'N. amino-triazolo (N. diidrotetrazina) in triazolo, nello stesso modo con cui, un paio d'anni prima, H. v. Pechmann ([3]) spiegò il passaggio dall'etere metilico dell'acido *N. amino-3. bromo-2. piridon-5. carbonico,* nell'etere metilico dell'acido *3. bromo-2. ossi-nicotinico* e cioè:

N H_2 + O = N — O — H (HC, CH, N—N) = N, HC, H, CH, N-N + H_2O + N_2O

N-aminotriazolo (1.3.4) ([4])
(N.diidrotetrazina)

Triazolo

([1]) Ber. 27. 2205 (1894).

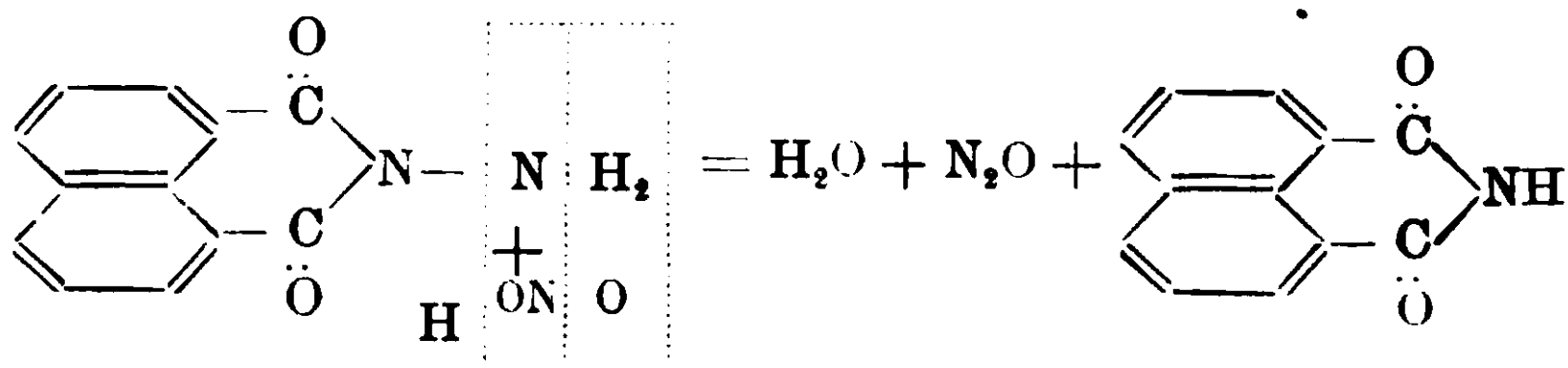
([2]) Carl Bülow, Ber. 39. 2618 e 4106 (1906)
» 40. 4750 (1907) ed altre.

([3]) H. v. Pechmann, Ber. 37. 3837 (1904).

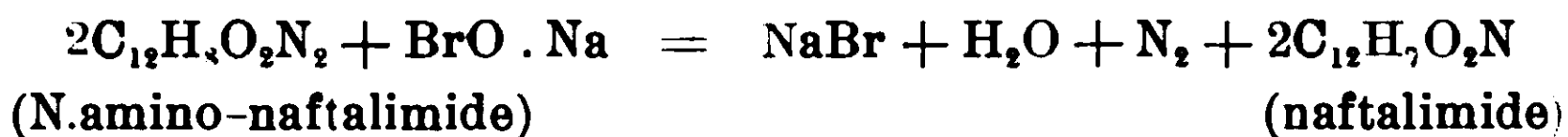
([4]) Ho preferito di adottare qui, pel triazolo, la formola oscillatoria proposta dal Pellizzari (Gaz. chim. 32. a. pag. 189. 1902), poichè, dalle sue belle ricerche, risulta che il triazolo 1.3.4, il quale dovrebbe formarsi realmente in questa reazione, è identico al triazolo 1.2.4.

A. Ostrogovich.

Ne viene di conseguenza che anche il passaggio dalla nostra sostanza alla naftalimide si deve rappresentare nello stesso modo:

$$C_{10}H_6\left<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right>N - \begin{matrix} NH_2 \\ H \end{matrix} + ON\,O = H_2O + N_2O + C_{10}H_6\left<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right>NH$$

Interessante si è, che questa stessa trasformazione si può eseguire, come si è detto sopra, anche per mezzo dell'ipobromito di sodio in soluzione alcalina. In questo caso, però, non si svolge protossido d'azoto, ma bensì azoto elementare ed il passaggio è espresso dalla seguente equazione, che non tiene calcolo del meccanismo della reazione, poichè non si è potuto isolare nessun prodotto intermediario:

$$2C_{12}H_8O_2N_2 + BrO\,.\,Na = NaBr + H_2O + N_2 + 2C_{12}H_7O_2N$$

(N.amino-naftalimide) (naftalimide)

Questa trasformazione dell'aminonaftalimide in naftalimide primitiva. per mezzo dell'ipobromito di sodio alcalino, è resa possibile dal fatto che la naftalimide, contrariamente ad altre imidi, come per es.: la ftalimide, non è attaccata dall'ipobromito alcalino. Difatti Francesconi e Recchi [1] hanno dimostrato, che tanto cogli ipobromiti, quanto cogli ipocloriti alcalini, la naftalimide non dà l'acido 1-8-aminonaftoico secondo la classica reazione del Hofmann. Operando a freddo. questi due autori, hanno ottenuto la bromimide o la clorimide corrispondente; ma queste due alogenimidi, e soprattutto la bromimide. sono idrolizzate colla massima facilità dall'acqua o dall'idrato alcalino, dando origine nuovamente alla naftalimide primitiva.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione dell'anidride naftalica.

L'anidride naftalica che ci ha servito come prodotto primo, è stata preparata col metodo del Graebe [2] al quale, però, sono apportate delle leggere modificazioni, che, ciononostante, reputiamo utile di render noto.

[1] Questa Gazzetta 32 pag. 45 (1902).
[2] C. Graebe e E. Gfeller - Ber. 25 pag. 155 (1892).

Alla soluzione di 25 gr. di acenaftene in 300 c. c. di acido acetico glaciale – scaldata prealabilmente a 85° in un pallone col collo molto lungo (40 cm.) ([1]) – si aggiungono, *poco alla volta*. 175 gr. di bicromato di sodio, ridotto in piccoli pezzetti, avendo la precauzione di agitare continuamente il pallone. Dopo aver introdotto tutto il bicromato, si continua a riscaldare il pallone, per altre 2 o 3 ore, sopra un bagno ad aria. in modo che il liquido si mantenga in incipiente ebullizione. Si è osservato che, operando così, la temperatura si mantiene costante a 128° durante tutto il tempo del riscaldamento. L'ossidazione è terminata quando comincia a svilupparsi dell'anidride carbonica; allora si versa il tutto in molta acqua e l'anidride naftalica, che si precipita, si filtra alla pompa, si lava con acqua fredda e quindi si scioglie a caldo in idrato di potassio al 4 %.

Per ottenere l'acido naftalico, dalla sua soluzione alcalina, si è osservato che è preferibile di neutralizzare, adagio adagio, la soluzione alcalina calda con acido cloridrico 1:1, perchè in questo modo l'acido naftalico si depone sotto forma di lunghi aghi (0.5 cm). Se invece la neutralizzazione si fa a freddo, l'acido naftalico si precipita sotto forma di aghetti minutissimi, che si filtrano difficilmente e non si possono lavare così bene come l'acido precipitato a caldo. L'acido naftalico, dopo averlo lavato bene con acqua fredda e fatto asciugare, si ricristallizza varie volte dall'acido acetico glaciale, per la qual cosa si trasforma completamente in anidride.

Operando in questo modo si ottiene un prodotto perfettamente puro, con un rendimento quasi teorico, e ciò che è più importante non c'è affatto bisogno di decolorarlo col carbone animale e di ricristallizzarlo dall'acido nitrico concentrato (1,4).

Abbiamo provato anche il metodo del Jaubert ([2]) ossidando l'acenaftene, in soluzione acetica, col bicromato di potassio; ma non abbiamo avuto un risultato così soddisfacente come col metodo sopradescritto. Prima di tutto, il metodo del Jaubert richiede un tempo molto più lungo (12 a 15 ore) e dà un rendimento alquanto più scarso; in secondo luogo, il prodotto è sempre leggermente colorato in bruno e quindi è indispensabile di ricristallizzarlo dal-

([1]) Con un tale pallone non c'è bisogno di refrigerante ascendente e si può agitare molto meglio.

([2]) G. Jaubert - Questa Gazz. 25 pag. 246 Ber. 28 pag. 360 (1895).

l'acido nitrico concentrato (1.4), dopo averlo decolorato col carbone animale.

* * *

Azione dell'acetato d'idrazina sull'anidride naftalica.

Ad una soluzione bollente di 5 gr. di anidride naftalica in 150 c. c. di acido acetico glaciale si aggiunge, in una volta, una soluzione, pure bollente, di 6 gr. di solfato di idrazina e 7 gr. di acetato di sodio cristallizzato in 100 c. c. di acqua, continuando a far bollire il liquido ancora per qualche minuto. Già da principio si osserva che la soluzione si ingiallisce e se l'anidride naftalica era perfettamente pura, il liquido si fa subito limpido; se invece l'anidride naftalica contiene anche traccie di acido naftalico, la soluzione non diventa limpida perchè l'acido naftalico non si combina coll'idrazina in queste condizioni e perciò è necessario di filtrare la soluzione calda avanti di far cristallizzare il prodotto.

Per raffreddamento lento si ottiene l'*N amino-naftalimide* sotto forma di lunghi aghi splendenti, di color giallo citrino.

Si filtra alla pompa, si lava con acqua e quindi si fa ricristallizzare dall'acido acetico diluito. Per far ciò si scioglie in acido acetico glaciale (in cui è abbastanza solubile a caldo) e quindi si aggiungono, poco alla volta, due volumi di acqua bollente. Il rendimento è quantitativo, e la sostanza così purificata fonde a 262°.

Bisogna osservare che nelle acque madri, acide, rimane sempre una piccola quantità di sostanza, che però si può facilmente ottenere, aggiungendo alla soluzione un po' di carbonato sodico e cioè fino a che il liquido diventa incoloro per la precipitazione completa della base sotto forma di aghetti minutissimi.

Le analisi fatte sopra campioni di sostanza provenienti da preparazioni diverse hanno dato i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1019 di sostanza hanno dato gr. 0.2528 di CO_2 e gr. 0,0394 di H_2O.

II. Gr. 0,2375 di sostanza hanno dato gr. 0,5901 di CO_2 e gr. 0,0841 di H_2O.

III. Gr. 0,1353 di sostanza hanno dato c.c. 14.8 di N a 6°,2 e 739.8 mm.

IV. Gr. 0.1951 di sostanza hanno dato c.c. 21.6 di N a 14°,2 e 766 mm.

V. Gr. 0.4051 di sostanza hanno dato c.c. 46,6 di N a 21° 6 e 757 mm.

	Trovato					Calcolato
	I	II	III	IV	V	per $C_{12}H_8O_2N_2$
C %.	67,66	67,76				67,87
H %.	4.29	3,93				3,80
N %.			13.08	13,27	13,24	13.23

Azione dell'acetato di idrazina sulla naftalimide.

Si scalda in tubo chiuso, per varie ore, alla temperatura di 200°-220° (¹), gr. 0,5 di naftalimide, con 1 gr. di solfato di idrazina e gr. 1,5 di acetato di sodio aggiungendovi un miscuglio di 10 c.c. di acido acetico glaciale e 10 di acqua. Se la durata del riscaldamento non è stata sufficiente si osservano nel tubo due generi di cristalli, taluni di N amino-naftalimide, caratteristici, come sono stati descritti precedentemente, ed altri più grossi e più corti, sempre gialli, che sono formati da un miscuglio di N amino naftalimide e di naftalimide. Quando invece la reazione è completa si osservano soltanto gli aghi lunghi caratteristici della N amino-naftalimide. Questi dopo aver aperto il tubo, si raccolgono alla pompa, si lavano con molta acqua e si lasciano asciugare.

Essi fondono a 262°, e si mostrano perfettamente identici a quelli ottenuti dall'anidride naftalica.

Lo stesso risultato si ottiene adoperando la naflimide potassica.

Azione dell'idrato di idrazina sull'acido naftalico in soluzione alcalina.

Come si è detto più avanti, l'N-amino-naftalimide si può ottenere facilmente anche dall'acido naftalico senza che sia necessario di trasformarlo prealabilmente in anidride.

Una soluzione di gr. 0,5 di acido naftalico in 10 cc. di idrato di potassio (al 10 %₀ in acqua) si tratta con gr. 0,6 di solfato di idrazina, o anche meglio di cloridrato, e si scalda un po' di tempo all'ebullizione. Si osserva subito che la soluzione si ingiallisce e cominciano a deporsi, poco dopo, piccoli aghi gialli, la cui quantità cresce col prolungare il riscaldamento.

(¹) La reazione comincia già a 160°, richiede però un tempo molto lungo e a quanto pare non si produce completamente.

Dopo aver lasciato freddare il liquido, si filtrano i cristalli [1], si lavano bene con acqua e quindi si fanno ricristallizzare dall'acido acetico nel modo descritto più sopra. Anche questa sostanza è perfettamente identica a quella ottenuta coi due metodi precedenti.

*
* *

L' N. amino-naftalimide è abbastanza solubile nell'acido acetico glaciale (a caldo fino al 10 %; a freddo, circa l' 1 %); è invece pochissimo solubile in acido acetico diluito, soprattutto a freddo. In cloroformio si scioglie anche un po' più che nell'acido acetico glaciale; ma è poco solubile in benzene, pochissimo in alcool, etere, acetato d'etile e quasi perfettamente insolubile in acqua. Ha reazione neutra di fronte agli indicatori ed è una sostanza estremamente stabile, che sublima inalterata e non è attaccata, neppure all'ebullizione, nè dagli acidi, nè dagli alcali, anche se concentrati. Si può, perciò, farla bollire con acido cloridrico concentrato od anche scaldarla con acido solforico, fino quasi all'ebullizione, senza che si alteri.

Facendola bollire con una soluzione acquosa di un idrato alcalino essa vi si scioglie e, se la soluzione era satura a caldo, per raffreddamento, si depone in parte sotto forma dei soliti aghettini gialli, senza aver subito alcuna modificazione. La parte rimasta disciolta si può riottenere anch'essa inalterata, neutralizzando il liquido con acido cloridrico diluito. È interessante però il fatto che anche l'acido carbonico, pur'essendo così debole, precipita tutta la sostanza che era rimasta disciolta, quando lo si faccia gorgogliare, fino a saturazione, nella soluzione alcalina. Ciò proverebbe, a parer nostro, che la solubilizzazione di questa sostanza, negli idrati alcalini, non può essersi prodotta per apertura del nucleo imidico, poichè in questo caso si dovrebbe formare il sale alcalino di un acido naftalammico (l' *N. amino-naftalammico*) il quale non dovrebbe essere spostato dall'acido carbonico. D'altra parte non si può neppure ammettere che si formi un derivato sodico o potassico, avente il metallo al posto di un atomo d' idrogeno dell'ami-

[1] La piccola parte che resta nelle acque madri alcaline si può ottenere neutralizzando esattamente la soluzione con acido cloridrico diluito, od anche saturandola con acido carbonico.

dogeno idrazinico, poichè, nelle condizioni dell'esperienza, un tal derivato dovrebbe essere idrolizzato immediatamente. Del resto, come vedremo più avanti, alcuni derivati di questa sostanza nei quali entrambi gli atomi d'idrogeno nell'amidogeno sono sostituiti da un radicale bivalente e in cui i soli atomi d'idrogeno esistenti sono quelli dei residui idrocarbonati, si sciolgono cionondimeno essi pure negli idrati alcalini e ne sono riprecipitati dall'acido carbonico. Ci riserviamo perciò di continuare lo studio di questa reazione per cercare, se ci sarà possibile, di svelarne il meccanismo.

*
* *

SALI.

Solfato di N.amino-naftalimide.

L' N amino-naftalimide si scioglie facilmente, anche a freddo, nell'acido solforico concentrato, dando un liquido gialliccio, limpido con una bella fluorescenza turchina. Diluendo questa soluzione con poca acqua, si precipita una sostanza bianca che è il solfato della base. Se però si aggiunge una quantità troppo forte di acqua, questo precipitato bianco s' ingiallisce, poichè il solfato s'idrolizza mettendo in libertà la base. Questo solfato non è stabile che in presenza di acido solforico di una certa concentrazione; però una volta isolato si può conservare inalterato se si prendono tutte le precauzioni per impedire il benchè minimo contatto coll'umidità. Esso si idrolizza colle più piccole traccie d'acqua ed è perciò che talvolta lo si ottiene leggermente colorato in giallino invece di incoloro. Per ottenerlo cristallizzato, il miglior modo è di trattare con SO_4H_2 conc. una soluzione della base nell'acido acetico glaciale, bollente: per raffreddamento, si depongono piccoli cristalli tabulari quasi perfettamente incolori; si diluisce allora il liquido con etere anidro (ciò che produce la separazione del resto del solfato rimasto in soluzione), si filtra rapidamente alla pompa e si lava sempre con etere anidro.

A causa della grande facilità con cui questo solfato assorbe l'umidità dell'aria e si idrolizza, non è stato possibile di analizzarlo.

Cloridrato di N.amino-naftalimide.

Trattando l'N.amino-naftalimide con acido cloridrico concentrato si osserva, già a freddo, che i cristalli gialli della base diventano bianchi opachi, ingrossandosi alquanto, per la formazione del cloridrato corrispondente. Scaldando fino all'ebullizione, se la quantità del liquido è sufficiente, tutto si scioglie e per raffreddamento si depone il cloridrato sotto forma di aghetti incolori. Però, in questo modo, è molto difficile di filtrarle senza che si idrolizzi e perciò si ottiene sempre più o meno colorato in giallognolo. Per averlo incoloro è preferibile, anche in questo caso, di sciogliere la base in acido acetico glaciale contenente un po' d'acido cloridrico. Per raffreddamento e diluizione consecutiva con etere anidro, si depone sotto forma di piccoli aghi incolori i quali, raccolti rapidamente alla pompa e lavati con etere anidro, si possono conservare soltanto in un ambiente perfettamente secco. Anche questo sale non è stato possibile d'analizzarlo, a causa della grande facilità con cui si idrolizza.

Cloroplatinato di N.amino-naftalimide.

Versando una soluzione cloridrica concentrata, di cloruro platinico sui cristalli di N.amino-naftalimide, essi si trasformano quasi subito in una polvere cristallina, opaca, di color giallo-aranciato. Si filtra alla pompa e si lava con un miscuglio, a parti uguali, di alcool e d'etere. Questa polvere cristallina è appunto il cloroplatinato della N.amino-naftalimide, come lo dimostra il dosaggio del platino:

Gr. 0,1503 di cloroplatinato hanno dato gr. 0,0339 di platino:

Calc. per $(C_{12}H_8N_2O_2)_2PtCl_6H_2$: Pt % 23,38; Trovato: Pt % 22,56.

La piccola differenza in meno (0,8 %) fra il trovato ed il calcolato è dovuto certamente alla facilità con cui questo sale si dissocia, anche per azione nel miscuglio di alcool ed ètere.

Picrato di N.amino-naftalimide.

Trattando a freddo l'N.amino-naftalimide con una soluzione acquosa saturata di acido picrico si ottiene il picrato della base, solubile a caldo in un eccesso di soluzione picrica e da cui, per raffreddamento, si depone cristallizzato in aghi gialli, lucenti, di

color giallo-aranciato. Questi cristalli, filtrati alla pompa e lavati rapidamente con un po' d'alcool e quindi fatti asciugare, si fondono a 192°.

Anche questo sale si idrolizza facilmente: però molto meno del oloroplatinato e sopratutto del cloridrato e del solfato; una volta asciutto, si può quindi conservare inalterato anche all'aria.

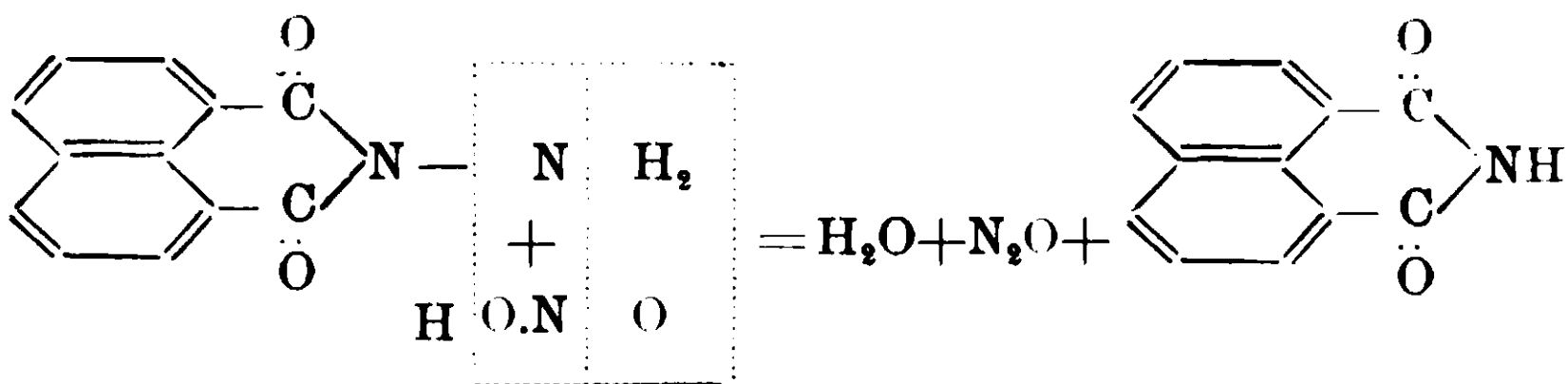
Gr. 0,1210 di sostanza hanno dato 15 cc. di azoto a 13° e 757 mm.

Calc. per $C_{12}H_8N_2O_2 . C_6H_3N_3O_7$: N % 15,88; Trovato: N % 15.72.

Azione dell'acido nitroso sulla N.amino-naftalimide

Come abbiamo menzionato nella parte teorica, l'acido nitroso trasforma l'N.amino-naftalimide in *naftalimide*, svolgendo *protossido d'azoto*.

La reazione è rappresentata dalla seguente equazione:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle N - \begin{matrix} N & H_2 \\ + & \\ H\,O.N & O \end{matrix} = H_2O + N_2O + C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle NH$$

Ecco le condizioni dell'esperienza:

Ad una soluzione saturata di N-amino-naftalimide in acido acetico glaciale (che può anche contenere in sospensione un eccesso di base finamente polverizzata) si aggiunge a freddo, a piccole porzioni una soluzione acquosa concentrata di nitrito di sodio e cioè fino a scolorimento completo, tanto della sostanza in sospensione quanto della soluzione acetica. Aggiungendo allora dell'acqua si precipita anche la parte della nuova sostanza che era rimasta in soluzione; quindi si filtra e si lava con acqua fredda. La sostanza, così ottenuta, si presenza sotto forma di piccoli aghetti incolori, fusibili a 300°, e si dimostra identica alla naftalimide ottenuta dal Jaubert [1]. La determinazione dell'azoto ha dato il seguente risultato:

I. Gr. 0,1197 di sostanza greggia, come si ottiene dalla reazione hanno dato c. c. 7,2 di N a 23°,2 e 762 mm.

[1] L. c. pag. 248.

II. Gr. 0,1027 della stessa sostanza, ricristallizzata dall'acido acetico glaciale, hanno dato c. c. 6 di N a 7⁰ e 755 mm.

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{12}H_7NO_2$
N °/₀	6,99	7,08	7,12

L'identità di questa sostanza, colla naftalimide del Jaubert, è confermata oltre che dal suo punto di fusione, 300⁰, anche dalla fluorescenza turchina che mostra in soluzione solforica; ma sopratutto dal fatto che il suo derivato potassico è incoloro.

La naftalossima (N. idrossi-naftalinuide), ottenuta anch'essa dal Jaubert [1], che mostra una fluorescenza analoga in soluzione solforica, ha il punto di fusione a 284⁰ e si differenzia in modo caratteristico dalla naftalimide per la proprietà di dare derivati alcalini colorati in rosso.

Azione dell'ipobromito di sodio sulla N amino-naftalimide

Coll'ipobromito di sodio, in soluzione alcalina, l'N-amino-naftalimide si decompone con svolgimento di azoto e dando il derivato sodico, incoloro, della naftalimide. Da questo si può avere la naftalimide libera che si mostra identica a quella ottenuta nel modo precedente. Difatti il punto di fusione di questa sostanza, ricristallizzata dall'alcool, si trova pure alla temperatura di 300⁰; sciolta in acido solforico concentrato essa mostra la stessa fluorescenza turchina e i suoi derivati alcalini sono incolori.

Come si è detto nella parte teorica, questa reazione si può esprimere per mezzo dell'equazione seguente:

$$\underset{\text{(N-amino-naftalimide)}}{2\,C_{12}H_8N_2O_2} + BrONa = BrNa + H_3O + N_2 + \underset{\text{(naftatimide)}}{2\,C_{12}H_7NO_2}$$

Derivati acilici della N.amino-naftalimide corrispondenti agli acidi monobasici

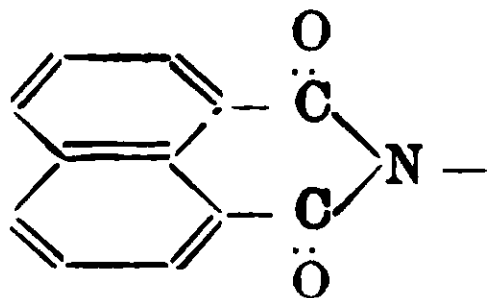
Questi derivati si ottengono facendo reagire, sulla N.amino-naftalimide, le anidridi degli acidi monobasici, all'infuori del deri-

[1] L. c. pag. 251.

vato formilico, che è stato preparato per mezzo della formamide (1).

Teoricamente si possono attribuire a questi derivati monoacilici due costituzioni diverse, corrispondenti alle due forme tantomere di un'amide.

Indicando con R il radicale:

[structural formula: naphthalene ring with two C(:O) groups joined to N —]

che chiameremo *naftalimile* (2) e con R' l'idrogeno oppure il radi-

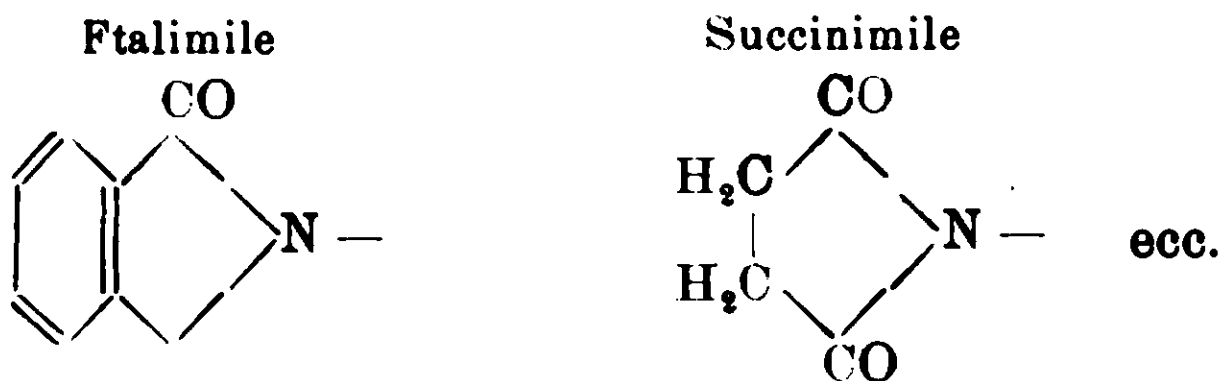
(1) Con questo metodo ero riuscito, qualche tempo prima, ad ottenere con buonissimo rendimento la *monoformil-melamina.* Questo ed altri nuovi derivati della melamina formeranno oggetto di una prossima pubblicazione. Qui accennerò soltanto al fatto che la sostanza descritta dal Mulder, sotto il nome di formil-melamina [Ber. VII. 1632 (1874)] e che ottenne riscaldando la cianamide coll'etere ossalico, non è identica al prodotto da me ottenuto direttamente dalla melamina. Per quanto i valori analitici ottenuti dal Mulder corrispondano perfettamente al calcolate per la monoformil-melamina, sono indotto a credere, in se guito ad alcuni saggi preliminari, che il prodotto, preparato col metodo del Mulder, non sia puro. Per ora non ho dati sufficienti per pronunciarmi sulla sua costituzione, ma ho intenzione in seguito di occuparmene in modo speciale.

A. Ostrogovich.

(2) Credo utile di introdurre nella nomenclatura chimica questo nuovo sostantivo (*naftalimile*), perchè, come si vedrà nel capitolo seguente, esso mi ha permesso di nominare in modo semplice e chiaro alcuni acidi ammici, ai quali, altrimenti, sarebbe stato molto difficile di dare un nome.

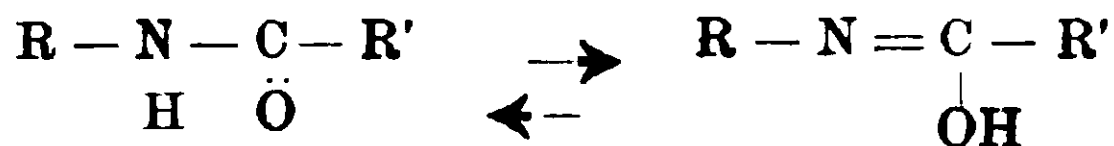
La nomenclatura di questo radicale si può, poi, facilmente generalizzare, applicandola a tutti i radicali analoghi, derivanti dalle altre imidi e dire perciò:

Ftalimile: [benzene ring with two CO groups joined to N —]

Succinimile: H_2C–CO, H_2C–CO, >N — ecc.

Credo che questa nomenclatura potrà essere adoperata con vantaggio anche in altri casi.

Si sarebbe potuto, é vero, dare a questi radicali la desinenza *imidile* e chiamarli quindi, naftalimidile, ftalimidile ecc., ma a parte la lunghezza maggiore e perfettamente inutile di questi sostantivi, sta il fatto che il termine *ftalimidile* è già entrato nella letteratura chimica per indicare il *radicale bivalente*

cale idrocarbonato dell'acile, si possono rappresentare queste due forme tautomere coi seguenti schemi generali:

$$\underset{\displaystyle H}{R - N} - \underset{\displaystyle \ddot{O}}{C} - R' \quad \rightleftarrows \quad R - N = \underset{\displaystyle |\atop OH}{C} - R'$$

Crediamo, però, di poter escludere subito la forma tautomera enolica, perchè questi derivati acilici non dànno alcuna reazione col cloruro ferrico, sia in soluzione acquosa che alcoolica.

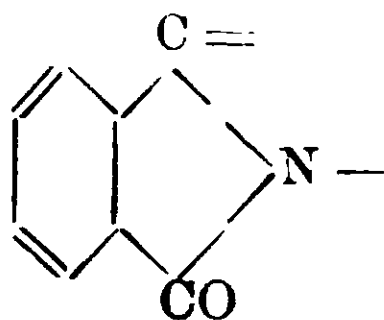
Formil-N.amino-naftalimide.

In un tubo da saggio si scaldano, per circa un'ora a 140°, in bagno d'acido solforico, 2 grammi di N.amino-naftalimide con 15 grammi di formamide, vale a dire fino a che la soluzione ottenuta da principio, si è completamente decolorata ed è quasi cessato lo sviluppo d'ammoniaca. Per raffreddamento si ottiene una massa compatta di cristalli appena colorati in giallino, i quali si filtrano alla pompa e si lavano bene con acqua fredda. Ricristallizzando quindi la sostanza dall'acido acetico o dal formico, concentrati, si ottengono piccoli cristalli prismatici, quasi incolori, fusibili a 245°-246°.

Questa sostanza è la formil-N.amino-naftalimide prodotta secondo l'equazione che segue:

C =

N —

CO

Infatti, W. Roser (Ber. 17 pag. 2623) ha chiamato *acido ftalimidil-acetico* il composto rappresentato dallo schema seguente:

C = CH — CO . OH

NH

CO

A. Ostrogovich.

$$C_{10}H_6{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}N-NH_2 + \begin{matrix}H\\|\\CO.NH_2\end{matrix} = NH_3 +$$

$$C_{10}H_6{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}N-\overset{H}{N}-C{\lt}\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$$

Gr. 0,2224 di sostanza hanno dato c. c. 22,1 di N a 13°.5 e 763,4 millimetri.

Calcolato per $C_{12}H_7O_2N_2$—COH: N % 11,69; Trovato: N % 11,87.

La formil-N.amino-naftalimide è una sostanza molto stabile, che si può ricristallizzare inalterata anche dall'acqua bollente, in cui però è poco solubile, ottenendola sotto forma di aghettini incolori. Nello stesso modo si comporta di fronte all'alcool e all'etere.

L'acido solforico concentrato la scioglie a freddo dando una soluzione incolora, con una debole fluorescenza violetta. Da questa si può riottenere la sostanza inalterata aggiungendo dell'acqua fredda, colla precauzione che il liquido non si riscaldi troppo. A caldo, l'acido solforico concentrato l'idrolizza, mettendo in libertà l'acido formico che, naturalmente, si decompone con svolgimento di ossido di carbonio. L'acido solforico diluito l'idrolizza soltanto all'ebullizione.

In acido cloridrico è, come nell'acqua, assai difficilmente solubile e non si idrolizza che dopo una prolungata ebullizione.

Gli idrati alcalini, tanto diluiti che concentrati, la sciolgono benissimo anche a freddo e da questa soluzione si può riottenere inalterata neutralizzandola con HCl diluito. Facendo però bollire la soluzione alcalina, il derivato formilico si idrolizza.

Acetil-N.amino-naftalimide.

$$C_{10}H_6{<}\begin{matrix}CO\\CN\end{matrix}{>}N-\overset{H}{N}-\overset{O}{C}-CH_3$$

Scaldando all'ebullizione, in un tubo da saggio, l'N.amino-naftalimide con un eccesso di anidride acetica, la soluzione giallastra che si ottiene dapprima, si decolora adagio adagio col prolungare il riscaldamento. A questo punto si lascia raffreddare lentamente. ottenendo così una sostanza cristallina bianca, che si filtra alla pompa. lavandola bene prima con alcool e poi con etere, nei quali è quasi insolubile a freddo.

I. Gr. 0,1041 di sostanza bruta hanno dato cc. 10,2 di azoto a 15° e 744 mm.

II. Gr. 0,1900 di sostanza cristallizzata dall'acido acetico diluito hanno dato cc. 17,8 di N a 12° e 755 mm.

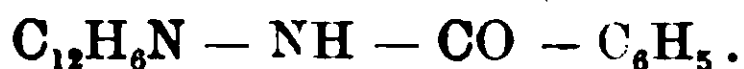
	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{12}H_6O_2N_2H - CO - CH_3$
N %	11.38	11,16	11,03

L'acetil-N. amino-naftalimide è quasi insolubile in acqua anche a caldo; così pure in alcool ed in etere, è facilmente solubile in acido acetico glaciale; un po' meno in quello diluito da cui però si può cristallizzarla molto bene, ottenendola in aghetti incolori. fusibili a 260°-261°. E' molto stabile; si scioglie negli idrati alcalini, ma non è idrolizzata neppure all'ebullizione. In acido solforico concentrato si scioglie anche a freddo dando un liquido incoloro e rimanendo inalterata; difatti aggiungendo dell'acqua. colla precauzione che il liquido non si riscaldi troppo, si riottiene il derivato acetico primitivo, solubile completamente negli idrati alcalini.

Scaldando, invece, la soluzione in acido solforico concentrato. il derivato acetilico si idrolizza completamente, poichè diluendo con molta acqua, dopo aver fatto raffreddar bene l'acido. si precipita l'N.amino-naftalimide in aghetti gialli.

In acido cloridrico concentrato si scioglie soltanto all'ebullizione, idrolizzandosi peraltro completamente.

Benzoil-N.amino-naftalimide.

$$C_{12}H_6N - NH - CO - C_6H_5 .$$

Questo derivato si ottiene facendo bollire la soluzione concentrata della N.amino-naftalimide, in acido acetico glaciale, con un eccesso di anidride benzoica, fino a che si è completamente decolorata. Per raffreddamento si depongono piccoli aghetti bianchi

che, dopo averli filtrati e lavati con alcool e poi con etere, si fanno ricristallizzare dall'acido acetico diluito. Si ottiene così in aghettini perfettamente incolori, che cominciano a rammollirsi a 280° e fondono a 290°-291°. Anche questo derivato è molto stabile. Si scioglie difficilmente negli idrati alcalini, che non l'idrolizzano neppure a caldo. Anche l'acido cloridrico, sia diluito che concentrato, non lo scioglie e non l'idrolizza neanche all'ebullizione. Si scioglie invece nell'acido solforico concentrato a caldo, ma in questo caso si idrolizza completamente.

E' difficilmente solubile in alcool e in etere, soprattutto a freddo ed è quasi insolubile in acqua; è invece facilmente solubile in acido acetico concentrato e discretamente anche in quello diluito, soprattutto a caldo.

Gr. 0.1538 di sostanza ricristallizzata, hanno dato cc. 11,4 di N, a 12° e 755 mm.

Calcolato: N % 8,84; Trovato: N % 8,83.

Derivati della N.amino-naftalimide colle anidridi degli acidi bibasici.

Dalle ricerche che abbiamo fatto, adoperando le anidridi succinica, maleica, citraconica, ftalica e naftalica, parrebbe potersi dedurre, come regola generale, che esse reagiscano, colla N.amino-naftalimide, in due modi differenti a seconda che derivano da acidi bibasici aciclici, oppure dagli arilici.

Le anidridi ftalica e naftalica dànno entrambe, direttamente, l'imide corrispondente con eliminazione di una molecola d'acqua. Mentre però l'anidride ftalica reagisce colla massima facilità e dà anche a freddo, in presenza di acido acetico concentrato oppure di cloroformio, l'imide corrispondente, l'anidride naftalica non reagisce che allorquando si fondano insieme quantità equimolecolari delle due sostanze.

Per contro le altre tre anidridi, che appartengono alla serie aciclica, dànno in primo luogo un prodotto di addizione e cioè un acido ammico. Da quest'acido ammico si può poi ottenere l'imide eliminando una molecola d'acqua. Peraltro, mentre gli acidi ammici ottenuti per mezzo dell'anidride succinica e della citraconica si trasformano facilmente nell'imide (per riscaldamento diretto od

anche in presenza di acido acetico glaciale) ciò non avviene coll'acido maleinammico corrispondente. Tuttavia si può passare anche da quest'acido alla sua imide, adoperando il cloruro d'acetile come desidratante [1].

Analogamente ai derivati monoacilici, corrispondenti agli acidi monobasici, si potrebbe prevedere teoricamente, anche per questi tre acidi ammici l'esistenza di una forma tautomera enolica; ma siccome non dànno neppure essi alcuna reazione col cloruro di erro, crediamo che si possa, anche in questo caso, escluderla completamente.

Tutte le imidi, che verranno descritte nel presente capitolo, si sciolgono, più o meno facilmente, negli idrati alcalini ed è interessante il fatto che le due imidi, ottenute colle anidridi ftalica e naftalica, si riprecipitano *inalterate*, dalla loro soluzione alcalina, anche per mezzo dell'acido carbonico. Invece la soluzione alcalina delle altre tre e cioè di quelle che derivano dalle anidridi succinica, maleica e citraconica non dà alcun precipitato eon acido carbonico. Coll'acido cloridrico diluito si ottiene bensì un precipitato bianco; ma esso è solubile anche a freddo, con effervescenza, nei carbonati alcalini e perciò deve essere formato dall'acido ammico corrispondente, che deve essersi prodotto, per l'apertura del nucleo imidico, sciogliendo le imidi nella soluzione alcalina. Risulterebbe perciò che queste tre imidi si sciolgono negli idrati alcalini trasformandosi, per idrolisi, negli acidi ammici corrispondenti; mentre le altre due (derivate dalle anidridi ftalica e naftalica) si debbono sciogliere senza idrolizzarsi poichè perfino l'acido carbonico le riprecipita inalterate. Se si tien conto che anch'esse non posseggono alcun atomo di idrogeno ionizzabile si è costretti ad ammettere che gli idrati alcalini debbano scioglierle reagendo secondo un meccanismo del tutto differente del caso precedente.

Per ora non abbiamo alcun dato di fatto, che ci possa autorizzare a darne una spiegazione plausibile; ma ci riserviamo di procurare, con ulteriori esperienze, di elucidare questa questione abbastanza interessante.

Infine, è degno di nota il fatto che l'*N.naftalimil-maleinimide*

[1] Questa trasformazione è stata eseguita dopo la presentazione di questo lavoro, come tesi di laurea di uno di noi. A. Ostrogovich.

(maleil-N.amino-naftalimide) e la corrispondente *imide citraconica* dànno la bella e interessante reazione del Piutti [1]. per le imidi sostituite non sature. Dopo ripetute esperienze abbiamo trovato che le condizioni migliori per avere la reazione sono le seguenti: Una piccola quantità di sostanza, posta in fondo ad un tubo da saggio, o meglio ancora in un crogiolino di porcellana, si umetta con una goccia di una soluzione, non troppo concentrata. di etilato o di metilato di sodio nell'alcool rispettivo reso preventivamente anidro. Si osserva subito una colorazione rosa ohe si trasforma in un bel rosso vinoso, scaldando leggermente. per scacciare l'eccesso d'alcool. Questa colorazione e stabile un tempo abbastanza lungo anche se il crogiolino è lasciato all'aria libera. Se si adopera un eccesso di soluzione o se l'alcoolato è troppo concentrato, la reazione non si ha, oppure si produce debolissima al primo istante. ma poi sparisce del tutto.

Una bella reazione si ha anche coll'acetone. Sciogliendo un piccolo frammento di sodio in un paio di centimetri cubi di acetone anidro e introducendovi, dopo raffreddamento, un po' di sostanza si ha arrossamento dei cristallini, che si comunica, subito dopo, anche al liquido e che va rapidamente aumentando d'intensità. Malauguratamente, non avendo a nostra disposizione dell'acetone purificato per mezzo del suo composto bisolfitico, non possiamo essere sicuri dell'assenza completa di alcool metilico che. come è noto, non si può eliminare completamente colla semplice distillazione frazionata.

Anche col metodo al benzene si può osservare la reazione, per quanto in questo caso alquanto più debole, probabilmente a causa della insolubilità tanto delle imidi quanto del prodotto colorato nel benzene stesso. I pezzetti lucenti di sodio, posti nel benzene anidro. si colorano adagio adagio in rossastro, quando si introduca un po' delle due imidi e una goccia d'alcool assoluto [2].

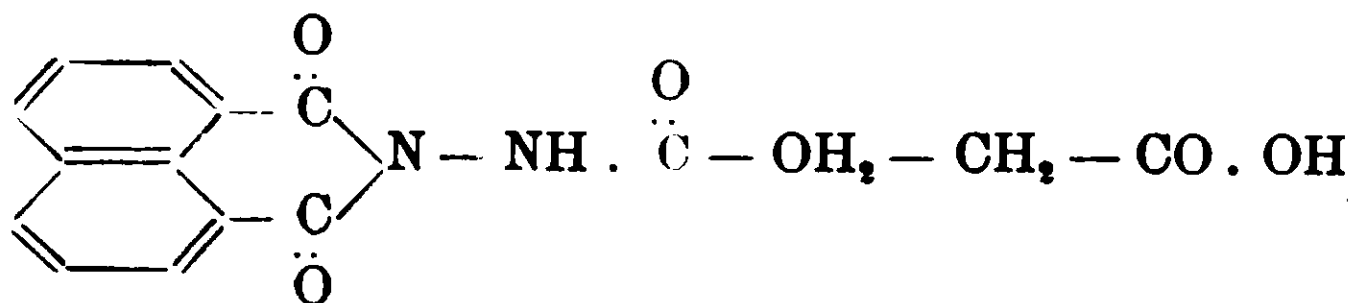
(1) A. Piutti. Gazz. Chim. Ital. vol. 36, II. pag. 364.

(2) Tanto il fatto che le due imidi non sature sono in grado di dare l'interessante reazione colorata del Piutti, quanto il modo differente di comportarsi delle soluzioni alcaline, ottenute colle due serie di imidi, di cui si è parlato poco più in alto, sono stati osservati dopo la presentazione di questo lavoro, come tesi di laurea di uno di noi.

A. Ostrogovich.

Derivati succinici.

Acido N.naftalimil-succinammico (¹)

$$(C_{10}H_6)\left\langle\begin{matrix}\overset{O}{\ddot{C}}\\ \underset{O}{\ddot{C}}\end{matrix}\right\rangle N-NH.\overset{O}{\ddot{C}}-OH_2-CH_2-CO.OH$$

Se, ad una soluzione calda di N.amino-naftalimide in acido acetico glaciale, si aggiunge un piccolo eccesso di anidride succinica e si lascia quindi raffreddare, si ottiene una massa cristallina, che si filtra alla pompa e si lava con acido acetico glaciale e poi con alcool diluito. La reazione però si può fare anche a freddo. A questo scopo, si polverizza, in un mortaino d'agata, un miscuglio di N.amino-naftalimide con un piccolo eccesso di anidride succinica e, dopo aver introdotto questa polvere in un tubo di saggio, vi si aggiunge una certa quantità di acido acetico glaciale freddo. Dopo circa un ora si osserva che la polvere s'è trasformata in una massa di piccoli cristallini aciculari perfettamente bianchi, che si raccolgono e si lavano nel modo suddetto.

La sostanza, così ottenuta, è il prodotto di addizione dell'anidride succinica colla N.amino-naftalimide, come lo dimostrano le sue proprietà e il dosaggio dell'azoto:

Gr. 0,1956 di sostanza hanno dato c.c. 14,6 di N, a 9° e 771 mm.

Calc. per $(C_{12}H_6O_2)N-NH.CO-(CH_2)_2-CO.OH$: N °/₀ 9,00.

Trovato : N °/₀ 9,17.

Essa è insolubile in acqua, poco solubile in alcool ed assai poco in acido acetico, sopratutto a freddo; ha carattere acido ben pronunciato e si scioglie, con effervescenza, anche a freddo, nei carbonati e bicarbonati alcalini, dando i sali corrispondenti: Da questa soluzione non si può riprecipitare l'acido libero per mezzo dell'acido carbonico; invece l'acido acetico oppure il cloridrico, diluiti, lo riprecipitano completamente.

Scaldato in tubicino esso si fonde a 213° svolgendo bollicine gassose che, con grande probabilità debbono esser formate da vapor

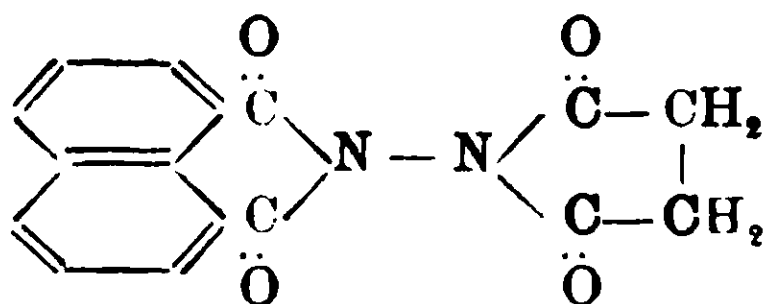
(¹) Per ciò che riguarda la nomenclatura di questo acido, come pure degli altri composti che verranno descritti in questo capitolo, vedi la nota in proposito alla pagina 775.

d'acqua, poichè dopo poco tempo il liquido torna a solidificarsi e non si rifonde che a 265°-270. Come vedremo più in basso l'imide pura si fonde a 272°-273°.

N.Naftalimil-succinimide

oppure

Succinil-N.amino-naftalimide (1).

$$C_{10}H_6\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>N-N<\!\begin{matrix} CO-CH_2 \\ | \\ CO-CH_2 \end{matrix}$$

Se l'acido ammico, descritto qui sopra, si fa bollire con acido acetico glaciale, od anche meglio lo si riscalda per un certo tempo a 180°. in corrente d'aria secca, si trasforma completamente nell'imide corrispondente, perdendo una molecola d'acqua.

La purificazione di questa imide, cioè l'eliminazione di piccole quantità di acido ammico, che eventualmente potrebbero essere rimaste inalterate, si fa trattando il prodotto greggio con una soluzione fredda di carbonato potassico che scioglie, come abbiamo detto, l'acido ammico, trasformandolo in sale potassico, solubile in acqua. Filtrando alla pompa e lavando bene con acqua, si ottiene una polvere cristallina bianca insolubile in acqua, anche a caldo, che principia a contrarsi verso i 260° e fonde a 272°-273°. Essa è solubile a caldo in acido acetico glaciale ed in alcool concentrato. Per ricristallizzarla, il miglior modo è di fare una soluzione bollente in uno di questi due solventi e di aggiungervi quindi una certa quantità di acqua bollente, lasciando poi raffreddare lentamente il tutto.

Gr. 0,1140 di sost. ricristallizzata hanno dato c.c. 9,2 di N, a 12° e 762 mm.

Calc. per $C_{12}H_6O_2N—NO_2H_4C_4$: N % 9,55 ; Trovato : N % 9,70.

Come abbiamo detto nella parte generale di questo capitolo.

(1) A questa sostanza si potrebbe dare anche il nome di *N.succinimil-naftalimide,* oppure quello di *naftalil-N.aminosuccinimide,* ma ho preferito i due di sopra perché ricordano meglio la genesi del composto.

Lo stesso può dirsi degli altri composti analoghi.

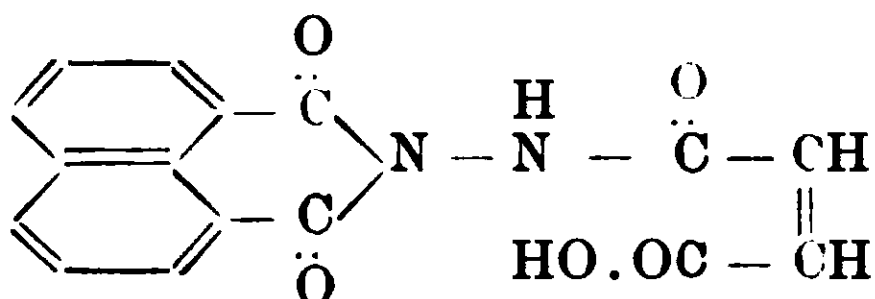
A. Ostrogovich.

la *succinil-N.amino-naftalimide* (N.naftalimil·succinimide) si può ritrasformare nell'acido *N.naftalimil-succinammico* primitivo, sciogliendola in idrato di potassio diluito e quindi aggiungendo a questa soluzione (dopo averla fatta raffreddare) un piccolo eccesso di acido acetico o cloridrico diluiti.

*
* *

Derivati maleici.

Acido N.naftalimil-maleinammico

```
            O
            ..
   //¯¯\\ - C\       H       O
   \\==//      \N  - N   -   C - CH
   //  \\ - C/                   ||
   \\__//   ..       HO.OC  -  CH
            O
```

Lasciando un certo tempo, a freddo, un miscuglio di N.amino-naftalimide e di anidride maleica, in presenza di acido acetico glaciale, si ottiene una sostanza bianca microcristallina, quasi insolubile nell'acido acetico, anche a caldo.

Si filtra alla pompa e si lava dapprima con acido acetico e quindi con acqua.

L'analisi e le proprietà dimostrano che la sostanza ottenuta è un acido ammico.

Gr. 0,2097 di sost. hanno dato c.c. 16,1 di N, a 12° e 755 mm

Calcolato: N % 9,03; Trovato: N % 9,13.

Quest'acido è insolubile in acqua, ma si scioglie facilmente negli idrati alcalini, come pure nei carbonati, svolgendo in questo caso anidride carbonica. Da queste soluzioni alcaline si può riottenere inalterato acidificandole leggermente con acido cloridrico o solforico diluiti. L'acido acetico non produce alcun precipitato, contrariamente all'acido succinammico corrispondente, dalla cui soluzione alcalina si riprecipita, come abbiamo veduto, anche per aggiunta di acido acetico.

È pure facilmente solubile in ammoniaca e per evaporazione parziale della soluzione si ottiene il sale di ammonio, cristallizzato in aghettini bianchi, facilmente solubili in acqua. Trattando la soluzione neutra di questo sale di ammonio con una soluzione, pure neutra, di nitrato d'argento, si precipita il sale corrispondente d'argento sotto forma di polvere cristallina bianca, facilmente solubile

in ammoniaca ed in acido nitrico. La determinazione dell'argento ha dato il seguente risultato:

Sostanza gr. 0,1595; argento gr. 0,0413.

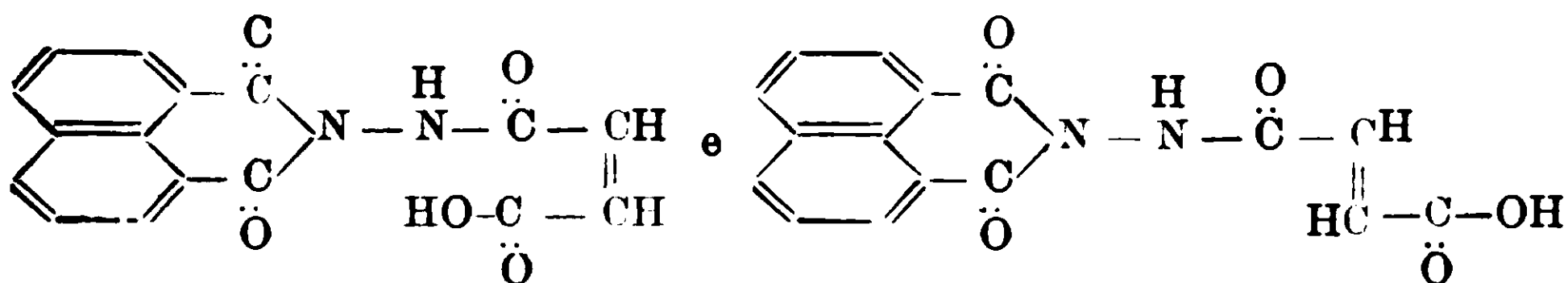
Calcolato: Ag % 25,8; Trovato: Ag % 25.9.

L'acido ammico in parola è solubile anche negli acetati alcalini; se a questa soluzione si aggiunge acetato neutro di piombo si ottiene un sale di piombo bianco, insolubile in acqua.

L'acido ammico è pure solubile, a freddo, in acido solforico concentrato: ma se si cerca di riprecipitarlo per aggiunta d'acqua, esso si idrolizza completamente dando l'N.amino-naftalimide da cui siamo partiti.

Scaldato in tubicino, si fonde a 205° con decomposizione e svolgimento di prodotti gassosi.

Fra i due schemi stereoisomeri che si possono prevedere per un acido di tal composizione:

```
        C                                    O
        ‖                                    ‖
 ⟨  ⟩ — C                     ⟨  ⟩ — C
          \      H   O                 \      H   O
           N — N — C — CH   e           N — N — C — CH
          /          ‖                 /              ‖
 ⟨  ⟩ — C       HO-C — CH     ⟨  ⟩ — C              HC —C—OH
        ‖            ‖                 ‖                   ‖
        O            O                 O                   O
```

siamo indotti ora (1) a ritenere che al nostro acido ammonico spetti con molta probabilità la forma *cis* (maleica), poichè non assorbe affatto il bromo come dovrebbe farlo se avesse la forma fumarica. È noto infatti che i derivati maleici non addizionano affatto il bromo o in ogni caso lo fanno con grande difficoltà, mentre i derivati fumarici assorbono ordinariamente il bromo con facilità abbastanza grande. Inoltre, scaldando l'acido in parola con cloruro d'acetile siamo riusciti a passare alla sua imide, eliminando una molecola d'acqua.

N.Naftalimil-maleinimide
oppure
Maleil-N.amino-naftalimide.

Facendo bollire l'acido N.naftalimil-maleinammico con un grande eccesso di cloruro d'acetile, dopo poco tempo vi si scioglie com-

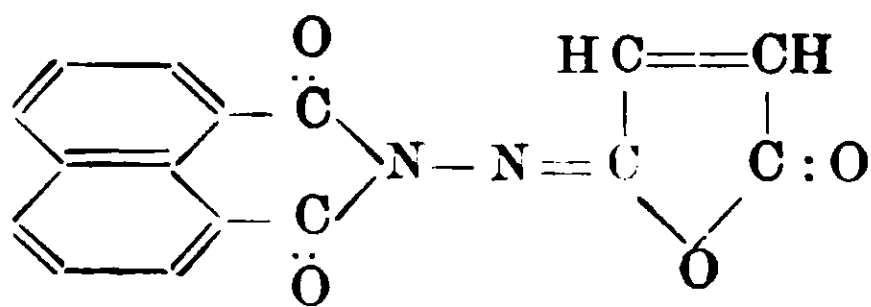
(1) Nella sua tesi di laurea, il signor Mihailescu aveva invece ammesso per quest'acido la forma trans (fumarica), basandosi sul fatto che non era riuscito a passare all'imide corrispondente nè per riscaldamento diretto nè per ebullizione prolungata con acido acetico glaciale. A. O.

pletamente; si continua a far bollire ancora per qualche minuto e quindi si distilla a pressione ridotta tutto il cloruro d'acetile. Il residuo è formato da un siroppo trasparente ed incoloro, che non si riesce a far cristallizzare neanche strofinando ripetutamente, con una bacchettina di vetro, le pareti del matraccino. È solubilissimo in alcool, ma è insolubile in acqua. Se alla soluzione alcoolica calda si aggiunge dell'acqua a piccole dosi, fino a che l'intorbidamento prodottosi nel primo momento non dispare più col riscaldamento e si lascia quindi freddare lentissimamente, si ottiene una polvere leggera, formata da aghettini minutissimi perfettamente bianchi. Raccolta e lavata con acqua, essa è perfettamente insolubile nei carbonati alcalini e dà la reazione del Piutti, per le imidi sostituite non sature. Scaldata in tubicino essa si fonde a 118-120° e quindi, continuando ad alzare lentamente la temperatura, si risolidifica verso i 150°, per rifondersi poi a 215°.

Il dosaggio dell'azoto ha dato il seguente risultato:

Gr. 0,0642 hanno dato cc. 5,4 di N, a 24° e 760 mm.

Calcolato per $C_{12}H_6O_2N - NO_2H_2C_4$: N % 9,59; Trovato: N % 9,67.

È molto interessante il fatto che quest'imide mostra due punti di fusione; a parer nostro ciò non si può spiegare che ammettendo una isomerizzazione della sostanza durante il riscaldamento al disopra del suo punto di fusione. Ciò ricorda perfettamente il modo di comportarsi della isoftalimide dell'Auger, di cui si è parlato nell'introduzione di questa nota. Se d'altra parte si tiene nota che, in seguito ai lavori di Hoogewerf e van Dorp, gli acidi ammici si trasformano, per azione del cloruro d'acetile, nelle imidi asimmetriche, siamo indotti ad attribuire alla nostra imide la costituzione asimmetrica, rappresentata dallo schema seguente:

(N.naftalimil-isomaleinimide).

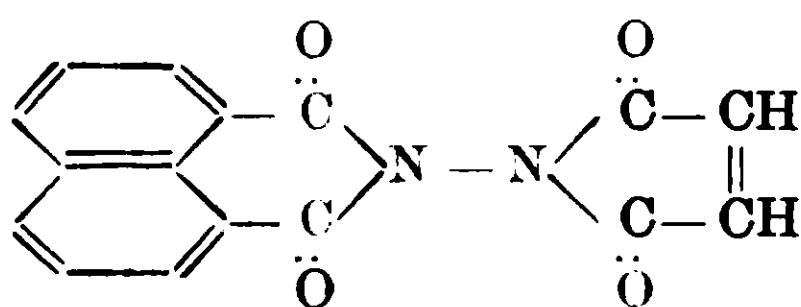
Questa N.naftalimil-isomaleinimide si trasformerebbe perciò nella maleinimide simmetrica, riscaldandola al disopra del suo punto di fusione.

Ad avvalorare questa supposizione sta il fatto che una volta,

avendo scaldato per poco tempo l'acido N.naftalimil-maleinammico con una quantità insufficiente di cloruro d'acetile per portarlo in soluzione, ed aveadolo incidentalmente lasciato soggiornare in seno ai liquido freddo, per circa una settimana, abbiamo ottenuto, previa distillazione del cloruro a pressione ridotta, una sostanza in piccoli aghetti bianchi, i quali raccolti e lavati con acqua si comportano chimicamente nello stesso modo della sostanza precedente. Infatti, essi erano insolubili nei carbonati alcalini e davano la reazione del Piutti per le imidi sostituite non sature.

Peraltro, questo nuovo prodotto fondeva a 240⁰ punto che, come si vede, si avvicina molto a quello della seconda fusione della sostanza precedente.

È probabile perciò che, in queste condizioni si sia formata l'imide simmetrica:

$$C_{10}H_6\left<\begin{matrix}\overset{O}{\ddot{C}} \\ \underset{O}{\ddot{C}}\end{matrix}\right>N - N\left<\begin{matrix}\overset{O}{\ddot{C}} - CH \\ \| \\ \underset{O}{\ddot{C}} - CH\end{matrix}\right.$$

(N.naftalimil-maleinimide)

e che il secondo punto di fusione (215⁰) del primo prodotto sia alquanto più basso del vero a causa di una traccia di imide asimmetrica, non ancora trasformata, o forse anche di un prodotto di decomposizione di essa. Malauguratamente la mancanza di materiale non ci ha permesso di controllare queste osservazioni. Intendiamo però di riprenderne lo studio con quantità maggiori di sostanza per definire nettamente questa interessante questione.

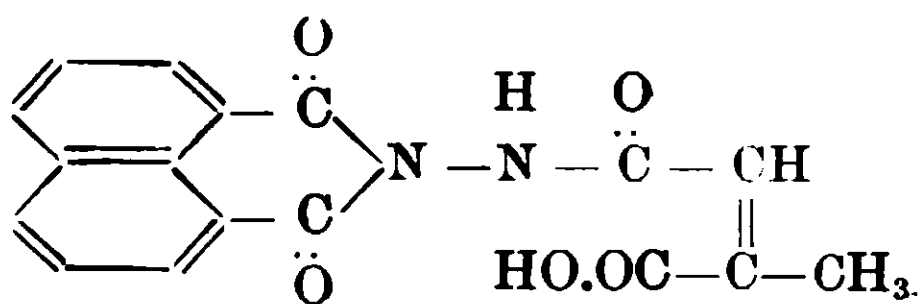
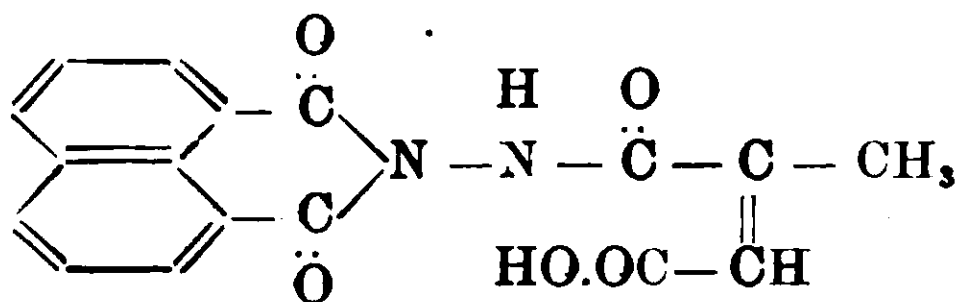
* * *

Derivati citraconici.

Acido N.naftalimi-citraconammico.

$$C_{10}H_6\left<\begin{matrix}\overset{O}{\ddot{C}} \\ \underset{O}{\ddot{C}}\end{matrix}\right>N - \overset{H}{N} - \overset{O}{\ddot{C}} - \begin{matrix}CH \\ \| \\ HO.OC - C - CH_3\end{matrix}$$

oppure

```
              O
   /‾‾‾‾\_ C˙
   \====<     \N — N — C — C — CH3
   /    \_ C/      H   ¨   ||
   \____/    Ö          O  HO.OC—CH
```

Trattando, a freddo, l' N.amino-naftalimide con un eccesso di anidride citraconica, in presenza di acido acetico glaciale, dopo qualche tempo, si formano dei cristalli prismatici bianchi. difficilmente solubili in acido acetico. Questi cristaili, filtrati alla pompa, si lavano dapprima con acido acetico concentrato e quindi con alcool.

Gr. 0,1595 di sostanza hanno dato cc. 11,8 di N a 11°,8 e 763 mm.

Calcolato per $C_{12}H_7O_2N_2 . C_5H_5O_3$: N % 8,64; Trovato: N % 8,90.

La sostanza, così ottenuta è solubile con effervescenza nei carbonati e bicarbonati alcalini e si riprecipita inalterata con acido cloridrico e solforico, diluiti; per contro l'acido acetico non dà alcun precipitato, analogamente a quanto si è detto per l'acido maleinammico.

Con ammoniaca si ottiene facilmente un sale solubile in acqua, il quale si depone sotto forma di aghettini bianchi evaporando parzialmente la soluzione. Se, alla soluzione acquosa di questo sale, si aggiunge del nitrato d'argento si ottiene il sale d'argento sotto forma di un precipitato cristallino bianco, poco solubile in acqua, anche a caldo, facilmente solubile in ammoniaca, ma insolubile in acido nitrico.

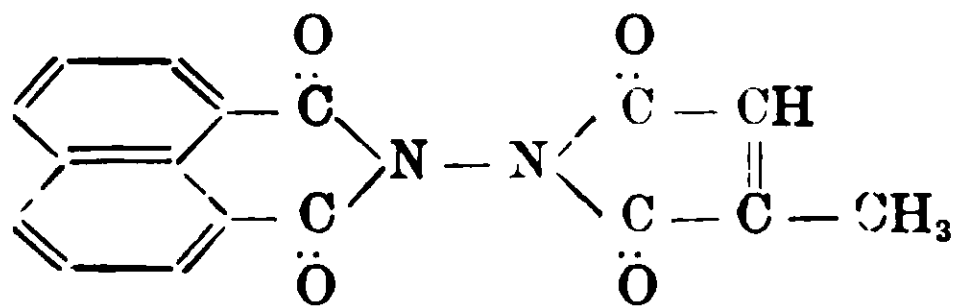
Data la piccola quantità di sostanza non abbiamo potuto farne l'analisi.

Tuttavia è evidente che l'acido descritto più sopra è l'*N.naftalimil-citraconammico*, risultato dall'addizione d'una molecola di anidride citraconica ad una di N.amino-naftalimide. Non abbiamo, però, alcun dato che ci permetta di decidere quale delle due formole, ammesse più sopra, sia quella che realmente convenga a quest'acido citraconammico. Possiamo tuttavia escludere le due forme tautomere enoliche corrispondenti agli schemi suaccennati, perchè quest'acido non dà alcuna reazione col cloruro di ferro, come del resto abbiamo già accennato nella parte generale di questo capitolo.

N.Naftalimil-citraconimide

oppure

Citraconil-N.amino-naftalimide.

```
               O          O
               ¨          ¨
  /‾‾‾‾\\— C\        / C — CH
  \====/    >N — N<       ||
  /    \\— C/        \ C — C — CH3
  \____//      ¨          ¨
               O          O
```

Se l'acido ammico, descritto più sopra, si scalda un certo tempo a circa 140°, oppure si fa bollire con acido acetico glaciale perde una molecola d'acqua e si trasforma nell'imide corrispondente. Scaldata in tubicino, quest'imide principia a rammollirsi a 250° e fonde a 254-255°. Anche l'acido citraconammico mostra assolutamente lo stesso punto di fusione e ciò è naturale poichè già a 140° perde la molecola d'acqua trasformandosi in imide.

Quest'imide si può ottenere anche direttamente, senza passare per l'acido ammico, se si fa bollire l'N.amino-naftalimide con un eccesso di anidride citraconica la quale, in queste condizioni, funziona anche da desidratante.

Aggiungendo al prodotto freddo, dell'etere etilico, si precipita l'imide sotto forma di polvere cristallina bianca. avente lo stesso punto di fusione di quella preparata col metodo precedente.

Gr. 0,1339 di sost. hanno dato cc. 10,9 di N, a 13° e 752.5 mm.

Calcolato per $C_{12}H_6O_2N - NO_2H_4C_5$: N % 9,15.

Trovato: N % 9,60.

Essa è insolubile in acqua e e in etere etilico; facilmente solubile in alcool, dal quale cristalizza in piccole pagliette incolore, se si diluisce la soluzione alcoolica con acqua. E' molto stabile e non si idrolizza, neppure all'ebullizione, tanto con acido cloridrico diluito, quanto con quello concentrato.

Si scioglie a caldo negli idrati alcalini, trasformandosi nell'acido ammico corrispondente, il quale si può ottenere acidificando leggermente la soluzione alcalina, fredda, con acido cloridrico diluito.

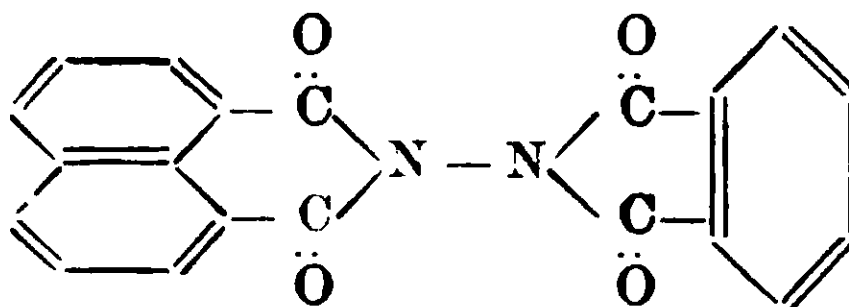
L'acido solforico la decompone a caldo con produzione di N.amino-naftalimide.

Infine rammentiamo che quest'imide dà anch'essa la reazione

caratteristica del Piutti cogli alcoolati alcalini, di cui si è parlato nella parte generale di questo capitolo.

*
* *

Derivato ftalico.

N.Naftalimil-ftalimide,
oppure
Ftalil-Namino-naftalimide.

Come si è accennato in drecedenza, l'anidride ftalica, reagendo coll'N.amino-naftalimide, dà direttamente l'imide senza che si possa isolare il composto intermedio d'addizione, vale a dire l'acido ammico, corrispondente.

Abbiamo operato in diverse condizioni, ma siamo giunti sempre allo stesso risultato.

Tanto in presenza di acido acetico glaciale, quanto in presenza di cloroformio le due sostanze reagiscono già a freddo e in un tempo relativamente brove soprattutto coll'acido acetico. Si osserva infatti che i cristalli gialli di N.amino-naftalimide spariscono e dopo poco tempo comincia a deporsi un prodotto microcristallino perfettamente bianco. La reazione è terminata quando il solvente, che dapprima era colorato in giallo, diventa completamente incolore. Il prodotto così ottenuto si filtra alla pompa e si lava con acqua o anche meglio con etere. Lo si può avere cristallizzato in pagliette bianche, lucenti, fusibili a circa 320° (determinato con bagno a mercurio) se si fa raffreddare lentamente la sua soluzione in acido acetico glaciale, in cui è abbastanza solubile a caldo, mentre lo è pochissimo a freddo.

Tanto il prodotto ottenuto in presenza d'acido acetico, quanto quello ottenuto in presenza di cloroformio sono insolubili nei carbonati alcalini ciò che dimostra subito che abbiamo da fare con un derivato imidicc sostituito e non con un acido ammico.

Per maggior riprova abbiamo analizzato tanto il prodotto ot-

tenuto in presenza d'acido acetico (dopo averlo ricristallizzato dallo stesso solvente) quanto quello ottenuto in presenza di cloroformio, così, allo stato greggio e cioè lavato semplicemente con otere e lasciato asciugare all'aria.

I. Gr. 0,1837 *di sostanza ricristallizzata dall'acido acetico.* hanno dato gr. 0,4717 di CO_2 e gr. 0,0600 di H_2O.

II. Gr. 0,2598 *della stessa sostanza*, hanno dato cc. 17 di N a 9° e 771 mm.

III. Gr. 0,1322 *di sostanza greggia ottenuta in presenza di cloroformio*, hanno dato cc. 9,6 di N, a 26°,5 e 760 mm.

	Trovato			Calcolato per $C_{12}H_6O_2N_2 : C_8H_4O_2$
	I	II	III	
C %	70,03	—	—	70,15
H %	3,60	—	—	2,95
N %	—	8.04	8,28	8,19

Se invece dell'acido acetico o del cloroformio, si adopera il benzene, la reazione, fra l'anidride ftalica e N.amino naftalimide, non avviene che a caldo e non è ancora completa neppure dopo varie ore. Il prodotto incoloro ottenuto, che del resto assomiglia moltissimo anche nell'aspetto con quelli precedenti, è anch'esso perfettamente insolubile nei carbonati alcalini.

La ftalil-N-amino-naftalimide si scioglie facilmente, anche a freddo, negli idrati alcalini e si riprecipita inalterata per semplice azione dell'acido carbonico. L'acido cloridrico, anche se concentrato, nen la discioglie e non ha alcuna azione su di essa. In acido solforico concentrato si scioglie, invece. già a freddo e da questa soluzione si riprecipita inalterata per aggiunta d'acqua. Se però si scalda la soluzione solforica e quindi si versa nell'acqua allora si produce l'idrolisi mettendosi in libertà l'N.amino-naftalimide primitiva.

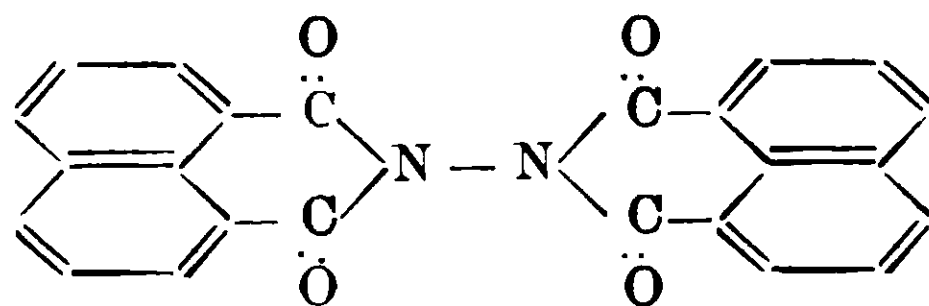
***

Derivato naftalico.

N.Naftalimil-naftalide

oppure

Naftalil-N.amino-naftalimide.

```
      O           O
      ..          ..
  —C              C—
     \          /
      N   —   N
     /          \
  —C              C—
      ..          ..
      O           O
```

Per ottenere questo derivato il solo metodo che ci ha dato esito positivo è stato quello di riscaldare a 240°-260°, in un bagno d'olio o d'acido solforico, un miscuglio equimolecolare di N.amino-naftalimide e di anidride naftalica.

Fra questi limiti di temperatura il miscuglio dapprima si fonde e poi si solidifica di nuovo. Dopo raffreddamento completo, si scioglie il prodotto ottenuto nell'acido solforico concentrato per quanto è possibile a freddo, o tutt'al più ad una temperatura assai poco elevata, e quindi si versa la soluzione solforica fredda in molta acqua.

In questo modo si precipita la naftalil-N.amino-naftalimide sotto forma di fiocchetti minutissimi che, una volta asciugati, si trasformano in una polvere cristallina perfettamente bianca. Scaldata sulla lamina di platino essa si fonde ad alta temperatura e quindi si volatilizza completamente. In tubicino, adoperando un bagno a mercurio, essa si fonde a circa 330°.

Essa è una sostanza stabilissima. Si scioglie negli idrati alcalini, per leggero riscaldamento e si riprecipita inalterata anche per azione dell'acido carbonico, come nel caso del derivato ftalico corrispondente. L'acido cloridrico concentrato non l'attacca, neppure all'ebullizione, ma l'acido solforico l'idrolizza a caldo dando nuovamente l'N.amino-naftalimide. È perciò che nella purificazione di questa sostanza non si deve scaldare troppo forte l'acido solforico che serve a discioglierla; altrimenti il prodotto ottenuto è colorato in giallino per la presenza di una quantità più o meno grande di amino-naftalimide.

Gr. 0,2004 di sost. hanno dato c.c. 12,4 di N, a 16°,8 e 752 mm.

Calcolato: N °/₀ 7.15; Trovato: N °/₀ 7,26.

Derivati ottenuti colle aldeidi.

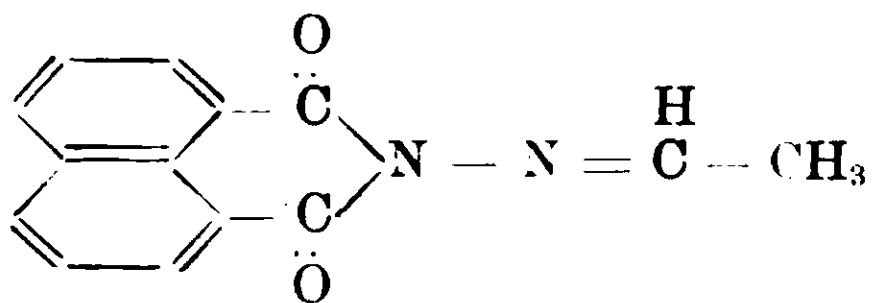
Le aldeidi reagiscono coll'amino-naftalimide dando, in generale, direttamente i prodotti di condensazione (basi di Schiff), eliminandosi una molecola d'acqua. Fanno per altro eccezione a questa regola le aldeidi ariliche, aventi un ossidrile fenolico in posizione *para* (vedi le aldeidi *p.ossibenzoica*, *protocatechica* e *vanillica*). Con esse si ottiene sempre un prodotto intermediario di addizione, che può perdere peraltro, in date condizioni, una molecola d'acqua,

trasformandosi nella base di Schiff corrispondente. Se però quest'ossidrile fenolico è eterificato, come per es.: nell'aldeide *anisica* nella *veratrica* e nel *piperonalio*, allora la regola sopraddetta torna a verificarsi e si ottiene direttamente il prodotto di condensazione senza passare per il composto intermediario di addizione. L'ossidrile fenolico in posizione *orto* (vedi aldeide *salicilica*) non provoca nessuna deviazione dalla regola generale; anzi parrebbe che la sua presenza controbilanci in una certa misura l'influenza esercitata dall'ossidrile in para. Infatti coll'aldeide *resorcilica*, che ha appunto un ossidrile in orto ed uno in para. non siamo riusciti ad ottenere il composto di addizione in stato puro; esso è sempre mescolato con una quantità pressochè uguale di prodotto di condensazione, ciò che si può osservare benissimo, a causa dell'aspetto differente delle due sostanze. Siamo stati costretti perciò a scaldare questo miscuglio con acido acetico glaciale, affine di eliminare completamente l'acqua e giungere così alla base di Schiff in stato puro.

Fra le aldeidi che sono state messe a prova la sola che devia completamente dalla regola summenzionata è l'aldeide formica. Con questa non si è potuto avere nessun prodotto a composizione definita e costante. con tutto che si sono variate in diversi modi le condizioni dell'esperienza. Dalle esperienze fatte risulterebbe che l'aldeide formica abbia la tendenza di dare dei composti di addizione ossimetilenici, più o meno condensati. come del resto si verifica in varii altri casi conosciuti.

Derivato coll'aldeide etilica.

Etiliden-N.amino-naftalimide.

$$C_{10}H_6\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>N - N = \overset{H}{C} - CH_3$$

Versando, in un tubo da saggio, dell'aldeide etilica. distillata di recente, sulla N.amino-naftalimide si osserva che comincia subito una reazione. I cristalli gialli della base si trasformano in piccoli cristallini incolori che si sciolgono adagio adagio nell'eccesso d'aldeide adoperato. Distillando l'aldeide oppure, anche meglio, aggiungendo una quantità sufficiente d'etere etilico si precipita la

sostanza sotto forma di piccoli aghetti incolori. che si filtrano alla pompa e si lovano con etere, dopo di che si sciolgono nuovamente in aldeide etilica e si riprecipitano con etere. La sostanza così purificata si fonde a 172° ed è l'etiliden-N.amino-naftalimide.

Gr. 0,1952 di sostanza hanno dato c. c. 20,3 di N, a 23°,5 e 755 mm.

Calcolato per $C_{12}H_6O_2N_2 . C_2H_4$: N % 11,8 ; Trovato : N % 11,9.

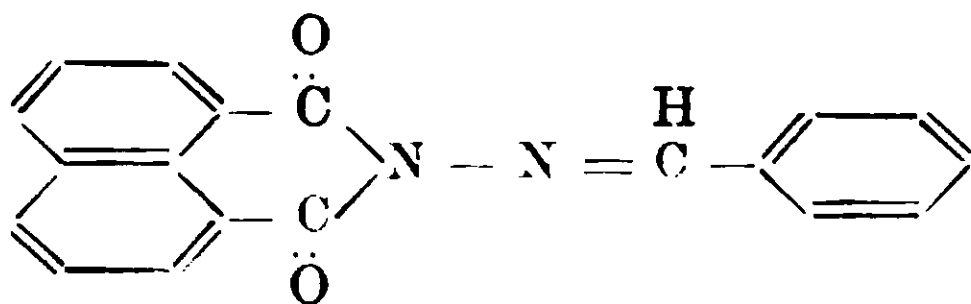
Essa è facilmente solubile, anche a freddo, nell'aldeide etilica e nell'acido acetico glaciale, come pure in alcool, suprattutto poi a caldo ; è poco solubile in etere ed in acqua.

Tutti gli acidi minerali, come anche l'acido acetico diluito l'idrolizzano già a freddo dando i prodotti da cui è stata preparata. L'acido acetico glaciale non l'idrolizza ; ma è sufficiente di aggiungere dell'acqua affinchè l'idrolisi si produca in brevissimo tempo. Gli idrati alcolini l'idrolizzano con facilità soprattutto a caldo.

*
* *

Derivato coll'aldeide benzoica.

Benziliden-N-amino-naftalimide.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}\!>N-N=CH-C_6H_5$$

Trattando a freddo l'Namino-naftalimide con aldeide benzoica in presenza di acido acetico glaciale od anche in presenza di acide cloridrico o solforico diluiti, si ottiene unai massa di piccoli aghetti bianchi che si sciolgono facilmente, se si aggiunge un eccesso di acido acetico glaciale. Diluendo però questa soluzione acetica con etere si precipita il prodotto della reazione sotto forma di aghettini incolori, che si filtrano alla pompa e si lavano con etere fino a sparizione della reazione acida e dell'odore d'aldeide benzoica.

La benziliden-N.amino-naftalimide, così ottenuta, si purifica sciogliendola a caldo in tanto acido acetico glaciale quanto è necessario affinchè la sostanza non cristallizzi per raffreddamento e quindi si diluisco questa soluzione acetica fredda con molto etere. Purificata così fonde a 206°-207°.

Gr. 0,0990 di sostanza hanno dato c.c. 7,4 di N, a 5° e 754,5 mm.

Calcolato per $C_{12}H_6O_2N_2CH-C_6H_5$: N % 9,35; Trovato: N% 9,15

È da osservare che per ottenere a freddo questo derivato è necessaria la presenza di un acido. Si può peraltro ottenerlo anche direttamente riscaldando l'N.amino-naftalimide con un eccesso di aldeide benzoica. Quando il liquido è completamente decolorato si diluisce a freddo con etere e si raccoglie alla pompa il precipitato ottenuto, che si dimostra identico a quello preparato nel modo precedente.

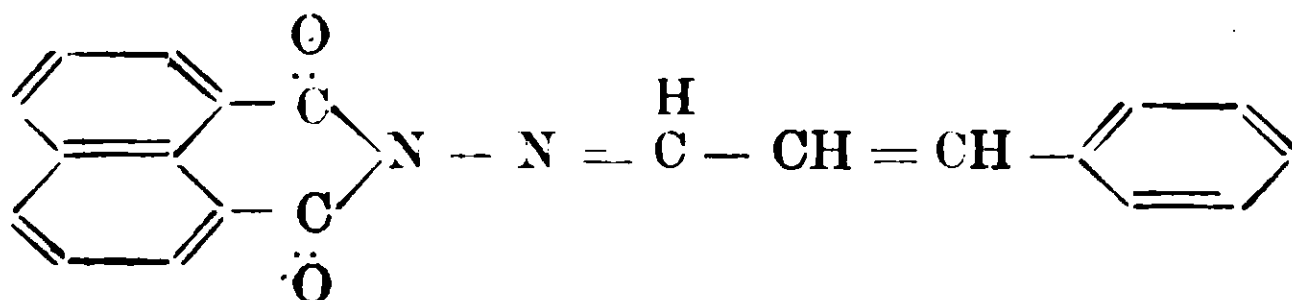
La benziliden-N.amino-naftalimide è una sostanza molto stabile È molto solubile nell'aldeide benzoica, ma assai poco in alcool e in etere. È abbastanza solubile, specie a caldo, nell'acido acetico glaciale; molto meno in quello diluito, poichè è completamente insolubile in acqua. È pure insolubile negli idrati alcalini, sia diluiti che concentrati e non è idrolizzata neppure a caldo.

Nello stesso modo si comporta di fronte all'acido cloridrico, anche concentrato. Per contro l'acido solforico concentrato la scioglie già a freddo, idrolizzandola per aggiunta d'acqua.

*
* *

Derivato coll'aldeide cinnamica.

Cinnamiliden-N. amino-naftalimide.

$$C_{10}H_6(CO)_2N-N=CH-CH=CH-C_6H_5$$

Questa sostanza si ottiene operando nelle stesse condizioni descritte pel derivato benzilidenico.

Essa si presenta in piccoli aghetti incolori, fusibili a 195-196°, difficilmente solubili in alcool ed insolubili in etere, proprietà di cui ci si serve appunto per precipitarla dalla soluzione acetica e per purificarla dall'eccesso dell'aldeide cinnamica.

I Gr. 0,1220 di sostanza bruta hanno dato cc. 8 di N. a 7° e 756 mm.

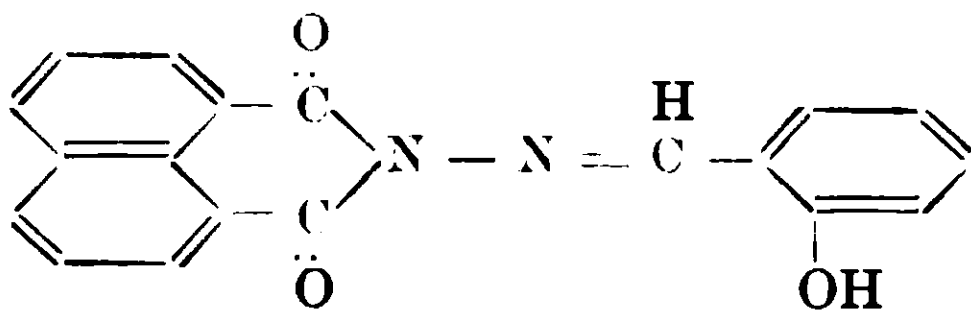
II Gr. 0,1157 di sostanza ricristallizzata hanno dato cc. 8,95 di N, a 26° e 749 mm.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{12}H_6O_2N_2:C_9H_8$
N %	8,75	8,71	8,59

*
* *

Derivato coll'aldeide salicilica.

Ortoossibenziliden-N.amino-naftalimide.

```
            O
            ..
   /‾‾‾\ — C
  |     |     \           H
   \===/       >N — N = C — C6H4
  |     |     /              |
   \___/ — C                 OH
            ..
            O
```

Se alla soluzione della N.amino-naftalimide in un eccesso di aldeide salicilica, si aggiunge qualche goccia di acido acetico glaciale, si ottiene in brevissimo tempo il prodotto di condensazione con eliminazione di una molecola d'acqua. Esso cristallizza in aghetti sottilissimi, incolori, fusibili a 230°-231°, i quali, una volta asciugati, si elettrizzano fortemente per una leggera frizione.

Gr. 0,3339 di sost. hanno dato cc. 25,3 di N, a 21°,2 e 749,5 mm.

Calcolato per $C_{12}H_6O_2N_2:C_7H_6O$: N % 8,86; Trovato: N % 8,88.

Questo derivato è insolubile in acqua, alcool e etere, poco solubile in acido acetico glaciale freddo; molto di più in quello caldo. Si scioglie negli idrati alcalini, in specie a caldo, e non si idrolizza neppure all'ebullizione. In acido solforico concentrato si scioglie già a freddo, ma si idrolizza per aggiunta d'acqua.

*
* *

Derivati coll'aldeide para-ossibenzoica.

Composto d'addizione.

Lasciando a freddo, qualche tempo, un miscuglio di N.amino-naftalimide e di aldeide para-ossibenzoica, in presenza di acido acetico glaciale, si ottiene una massa di aghetti sottili, incolori, che sono quasi insolubili nell'acido acetico glaciale, come pure in alcool e in etere; insolubili in acqua.

L'analisi e le proprietà dimostrano che questa sostanza è il prodotto di addizione dell'aldeide para-ossibenzoica coll' N.amino-naftalimide.

Gr. 0,1908 di sostanza hanno dato cc. 14,15 di N a 22° e 760 mm.

Calcolato per $C_{12}H_8O_2N_2.C_7H_6O_2$: N % 8,41; Trovato: N % 8,58.

Para ossibenziliden-N.amino-naftalimide.

Abbiamo detto più sopra che il prodotto di addizione dell'aldeide paraossibenzoica coll'N.amino-naftalimide è quasi insolubile nell'acido acetico glaciale. Se però si prolunga un certo tempo l'ebullizione coll'acido acetico il composto finisce per sciogliersi completamente e quindi per raffreddamento si depone in prismetti, appena colorati in giallino, che principiano a rammollirsi a 270° e fondono con decomposizione a 283-284°. Il dosaggio dell'azoto dimostra subito che questo composto non è identico al primo, ma ne differisce per una molecola d'acqua in meno, la quale si è eliminata per l'azione desidratante dell'acido acetico bollente.

Per maggiore evidenza si è analizzata la sostanza che è stata ottenuta facendo bollire con acido acetico glaciale una porzione del prodotto di addizione, precedentemente analizzato.

Gr. 0,1546, della sostanza così ottenuta, hanno dato cc. 12,1 di N, a 22°,2 e 756 mm.

Calcolato per $C_{12}H_6O_2N_2{:}C_7H_6O$: N % 8.89; Trovato: N % 9.01.

La para ossibenziliden-N.amino-naftalimide è abbastanza solubile, soprattutto a caldo, nell'acido acetico glaciale; molto meno nell'alcool e nell'etere ed è insolubile in acqua. Si scioglie negli idrati alcalini soprattutto a caldo e non è idrolizzata che per riscaldamento con acido cloridrico concentrato o con acido solforico.

È da osservare che il prodotto di addizione, precedentamente descritto, si fonde anch'esso a 283-284°; ma questa coincidenza è dovuta al fatto che, alla temperatura di 120-130°, esso perde una molecola d'acqua, trasformandosi perciò nella base di Schiff corrispondente.

* * *

Derivato coll'aldeide anisica.

Para metossi-benziliden-N.amino-naftalimide.

Trattando a freddo una soluzione di N.amino-naftalimide in aldeide anisica, con qualche goccia di acido acetico glaciale, si ottiene quasi subito un prodotto in aghetti incolori, difficilmente solubili in acido acetico ed insolubili in etere. La presenza dell'acido acetico, oppure di un acido minerale, è necessaria anche in questo

caso, poichè altrimenti la condensazione delle due sostanze non avviene neppure alla temperatura d'ebullizione dell'aldeide.

Questo prodotto, filtrato alla pompa e lavato con etere, fino a che dispare l'odore d'aldeide anisica, si fonde a 216-217°, cominciando a contrarsi verso i 210°.

Gr. 0,1051, di sostanza, hanno dato cc. 8,1 di N, a 25°,5 e 754,5 mm.

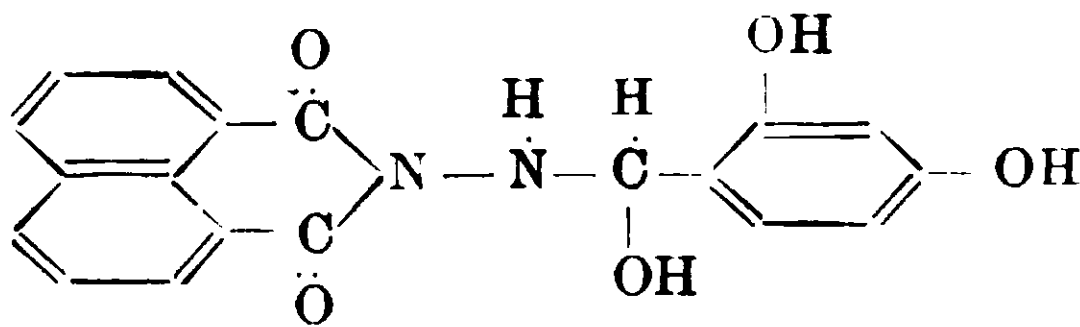
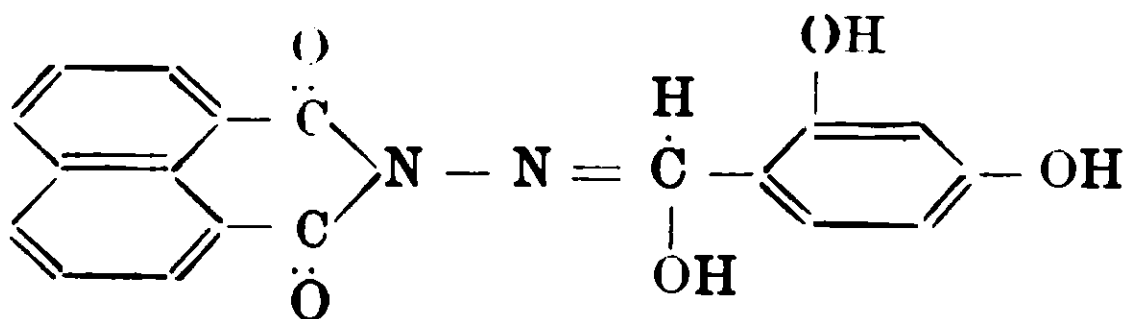
Calcolato per $C_{12}H_6O_2N_2:C_8H_8O$: N % 8,50; Trovato: N % 8,74.

Difronte agli acidi ed agli alcali si comporta come il derivato benzilidenico od il cinnamilidenico.

Come si vede l'aldeide anisica, che ha l'ossidrile fenolico eterificato, dà direttamente a freddo la base di Schiff, mentre l'aldeide paraossibenzoica dà in primo luogo il prodotto di addizione, che si può poi trasformare nella base di Schiff corrispondente, eliminando una molecola d'acqua.

* * *

Derivati coll'aldeide resorcilica.

Operando coll'aldeide resorcilica nello stesso modo descritto per l'aldeide para ossi-benzoica, si ottiene un prodotto cristallino, che si raccoglie alla pompa e si lava con acido acetico e poi con etere, allo scopo d'eliminare l'eccesso d'aldeide resorcilica. Questo prodotto, peraltro, non è omogeneo; esaminandolo con una lente, si osserva facilmente che è formato da due specie di cristalli, approssimativamente in parti uguali, gli uni piccoli e leggermente giallastri, gli altri invece più grandi e perfettamente incolori. Esso è perciò formato da un miscuglio, all'incirca in parti uguali del *composto d'addizione:*

e del composto di condensazione corrispondente, la *2.4.diossi-benziliden-N.amino-naftalimide:*

Difatti una determinazione d'azoto, eseguita su questo miscuglio, ha dato un valore intermedio fra quelli che si calcolano per le due sostanze sopra accennate:

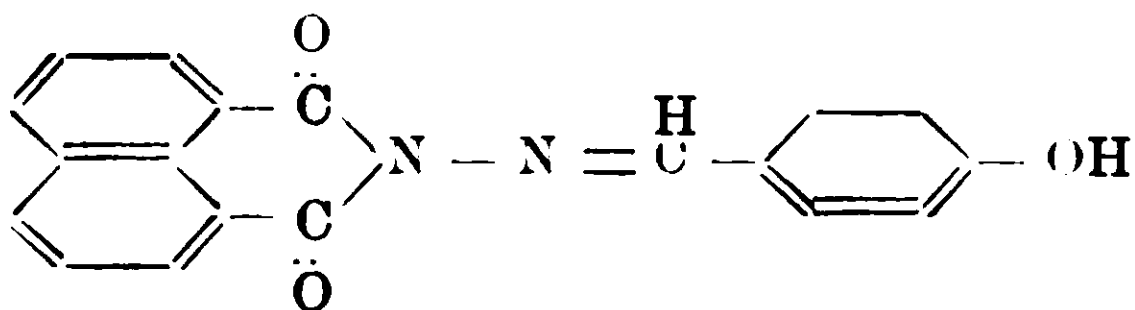
Gr. 0,1811 del prodotto hanno dato cc. 13 di N, a 22°,7 e 755,5 mm.

Calcolato pel prodotto d'addizione	Calcolato pel prodotto di condensazione
N °/₀ 8,00	N °/₀ 8,43

Trovato
N °/₀ 8,28

Non essendo riusciti a separare nettamente queste due sostanze, abbiamo fatto bollire il miscuglio con acido acetico glaciale fino a dissoluzione completa.

In questo modo il prodotto di addizione perde una molecola d'acqua e per raffreddamento della soluzione acetica si depone la:

2.4.Diossibenziliden-N.amino-naftalimide.

Questa si presenta sotto forma di prismetti leggermente giallastri che al microscopio si mostrano perfettamente uniformi.

Scaldata in tubicino comincia ad arrossarsi verso i 180°, passa pel rosso porpora fino quasi al nero e si fonde a 289-290° dando un liquido vischioso quasi nero. Introducendo il tubicino nel bagno scaldato preventivamente a 285° la fusione si osserva molto meglio che nel caso precedente. In questo modo la sostanza si colora rapidamente in rosso porpora, contraendosi alquanto e si fonde. con decomposizione a 288-289° in un liquido quasi nero.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1164 di sostanza hanno dato gr. 0,2929 di CO_2 e gr. 0,0374 di H_2O.

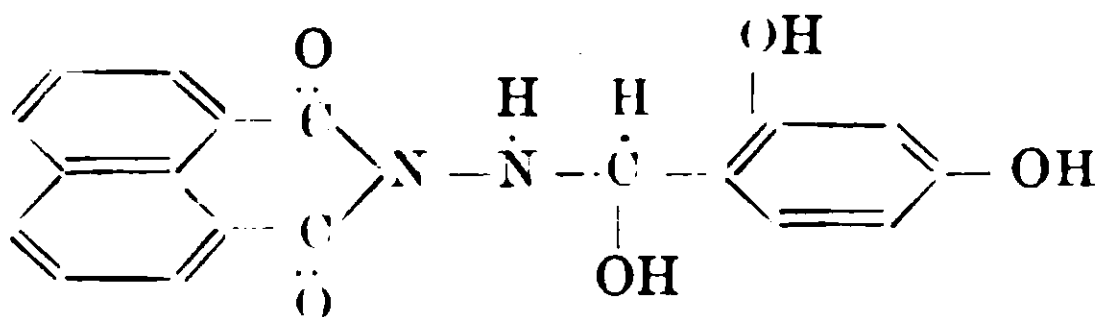
II. Gr. 0.1713 hanno dato cc. 12.7 di N a 24° 8 e 755 mm.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{12}H_6O_2N_2$:CH—$C_6H_3(OH)^1$
C %	68,62	—	68.65
H %	3,57	—	3,64
N %	—	8,45	8,43

Questa sostanza è molto stabile; si scioglie facilmente, anche a freddo, negli idrati alcalini, ma non ne è idrolizzata neppure a caldo; difatti acidificando la soluzione con HCl diluito essa si riprecipita inalterata. È insolubile in acido cloridrico, anche concentrato e caldo e non è idrolizzata neppure all'ebullizione; soltanto l'acido solforico concentrato la scioglie già a freddo, ma per aggiunta d'acqua si produce l'idrolisi, con formazione di N.amino-naftalimide.

* * *

Derivati coll'aldeide protocatechica.

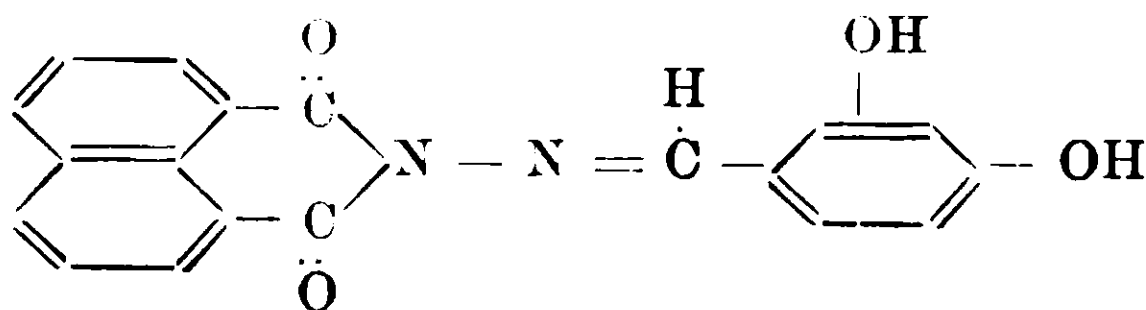
Derivato d'addizione.

Tenendo qualche tempo in contatto, a freddo, l'N.amino-naftalimide e l'aldeide protocatechica, in presenza di acido acetico glaciale, si ottiene il prodotto di addizione sotto forma di polvere microcristallina, colorata leggerissimamente in giallastro, insolubile in acqua, alcool, etere ed estere acetico, assai poco solubile in acido acetico glaciale.

Scaldata lentamente in tubicino comincia ad imbrunire verso i 260°, annerendosi completamente a 280°, ma senza fondere. Anche se la si scalda bruscamente a 280° si osserva lo stesso annerimento senza poterla fondere. Del resto anche sulla lamina di platino si annerisce completamente, con parziale fusione e lasciando un forte residuo di carbone.

Gr. 0,1728 di sost. hanno dato cc. 12.05 di N, a 21°.4 e 749,5 mm.
Calcolato per $C_{12}H_6O_2N$—N:$C_7H_6O_3$: N % 8.05; Trovato: N % 7,98

Questa sostanza si scioglie facilmente, anche a freddo negli idrati alcalini, colorando la soluzione in bruno; ma in questa soluzione il prodotto deve essere scisso nei due componenti. perchè, aggiungendo un piccolo eccesso di acido cloridrico diluito, si depone l'N.amino-naftalimide, la quale non si scioglie più, a freddo, negli idrati alcalini.

È invece insolubile nell'acido cloridrico, il quale non la scinde affatto nei due componenti. È probabile anzi che si produca l'eliminazione di una molecola d'acqua, con formazione della base di Schiff corrispondente la quale, come vedremo più sotto. non è affatto idrolizzata dall'acido cloridrico.

3.4 Diossibenziliden-N.amino-naftalimide.

Più sopra abbiamo detto che il prodotto di addizione dell-amino-naftalimide coll'aldeide protocatechica è poco solubile nell'acido acetico glaciale. Se peraltro si fa bollire un certo tempo, il composto finisce collo sciogliersi, perchè si trasforma nella base di Schiff corrispondente, perdendo una molecola d'acqua. Raffreddando questa soluzione acetica si depongono lentamente piccoli prismetti di color giallino chiaro, che all'analisi d'azoto hanno dato il seguente risultato:

Gr. 0,1115 di sostanza hanno dato c. c. 8,1 di N a 22° e 753 mm.

Calc. per $C_{12}H_6O_2N_2$: $CH - C_6H_3(OH)_2$: N % 8,40; Trovato N % 8,34

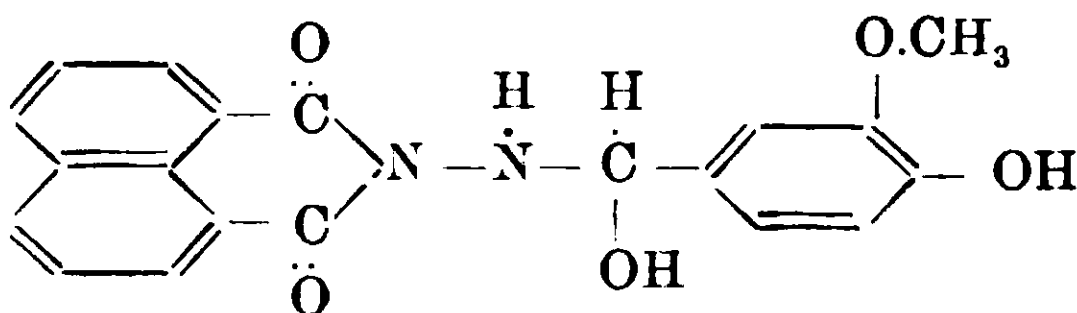
Questa sostanza differisce dal prodotto d'addizione per l'aspetto e soprattutto per la sua solubilità nell' acido acetico. Scaldata in tubicino come pure sulla lamina di platino, si comporta nello stesso modo del prodotto d'addizione.

Si scioglie negli idrati alcalini. anche a freddo, ma non si idrolizza neppure all'ebullizione. L'acido cloridrico, come s'è già detto. non la scioglie e non l'idrolizza; solo l'acido solforico concentrato la scioglie a caldo, ma nello stesso tempo l'idrolizza perchè diluendo la soluzione ben raffreddata si depone l'N.amino-naftalimide primitiva.

* * *

Derivati colla vanilina.

Derivato di addizione

```
                O                       O.CH3
   //‾‾‾‾\\   ‖        H    H             |
  //      \\— C                 ___/‾‾‾\___
  \\======//    >N  — N — C — //          \\— OH
  //      \\— C             |   \\=======//
  \\____//    ‖             OH
               O
```

Lasciando qualche tempo a freddo un miscuglio di N.amino-naftalimide e di vanillina in contatto con un poco d'acido acetico glaciale, si ottiene un prodotto cristallizzato in aghetti giallini, raggruppati in forma di mammelloni.

Questo è il prodotto d'addizione che ha dato all'analisi i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1524 hanno dato gr. 0,3683 di CO_2 e gr. 0,0588 di H_2O.

II. Gr. 0,1184 hanno dato c.c. 8,0 di N a 22°,5 e 761,5 mm.

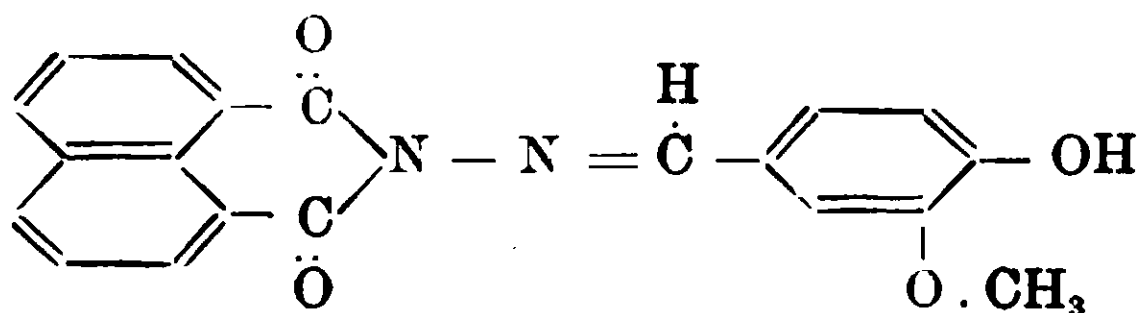
	Trovato:	Cacolato per $C_{12}H^9O_2:N - N - CH - C_6H_3(OH) - O.CH_3HOH$
C %	65.94	65.90
H %	4,3	4,4
N %	7,83	7.69

Scaldato in tubicino comincia a rammollirsi, contraendonsi, verso i 220 e si fonde a 226°-227°. Questo punto è molto vicino, come vedremo più sotto, al punto di fusione della base di Schiff corrispondente.

Essendo facilissimamente scisso nei due componenti per azione degli acidi, anche se molto diluiti, è necessario di lavarlo bene, per liberarlo da ogni traccia d'acido acetico. Se è ben lavato è insolubile in acqua e non si idrolizza neppure facendo bol'ire per un certo tempo.

Si scioglie però in alcool caldo e, poichè è quasi insolubile a freddo, si può benissimo ricristallizzarlo da questo solvente. È facilmente idrolizzata dall'acido cloridrico e perfino dall'acetico, anche se si adoprano molto diluiti. Cogli idrati alcalini, a freddo, i cristallini si colorano in bruno, senza però disciogliersi, ma per riscaldamento si sciolgono dando una soluzione di color giallastro. Da questa soluzione, peraltro, non si può più riottenere la sostanza

inalterata perchè per aggiunta di un acido anche diluito, si precipita la *N.amino-naftalimide* primitiva.

3.Metossi.4.ossi.benziliden-N.amino-naftalimide.

Se il prodotto d'addizione, descritto più sopra, si scalda alla temperatura di 130°-140° fino a peso costante. od anche più presto se alziamo la temperatura fino 160°, si ottiene il prodotto di condensazione (3.metossi.4.ossi.benziliden-N.amino-naftalimide) eliminandosi una molecola d'acqua.

Queste trasformazione si può fare altrettanto bene per ebullizione prolungata con acido acetico glaciale. Per raffreddamento si ottiene il prodotto di condensazione cristallizzato in aghetti prismatici incolori. Infine, questo prodotto di condensazione si può ottenere anche direttamente facendo bollire, per vario tempo. la soluzione acetica della N.amino-naftalimide oon vanillina. Se la durata dell'ebullizione è troppo breve, si osserva che la sostanza ottenuta è un miscuglio del prodotto di addizione e di quello di condensazione.

La 3.metossi.4.ossi benziliden-N.amino-naftalimide è una sostanza poco stabile bastando piccole quantità di un acido, anche debole come l'acetico, per idrolizzarla nei due componenti. In acqua distillata, perfettamente neutra, è insolubile e si può anche farla bollire senza che si decomponga ; ma è sufficiente una traccia d'acido per idrolizzarla completamente e rapidamente. Si scioglie bene in alcool concentrato bollente e per raffreddamento si depone sotto forma di aghetti incolori, lunghi e sottili, i quali, per riscaldamento, incominciano a rammollirsi verso i 228° e si fondono a 231°-232°.

I. Gr. 0,1121 di sost. hanno dato gr. 0.2845 di CO_2 e gr. 0, 0447 di H_2O .

II. Gr. 0,1128 di sost. hanno dato c. c. 8,0 di N. a 20° e 751 mm.

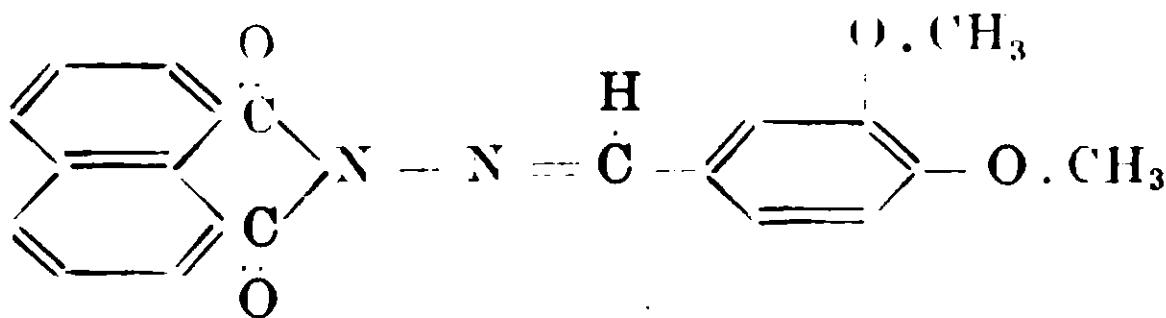
Calc. per $C_{12}H_6O_2N$-N:CH-C_6C_3(OH)-O.CH_3: C °/₀ 69,33; H 4,1; N 8,09

Trovato: C °/₀ 69.21; H 4.43, N 8,18

* * *

Derivato coll' aldeide veratrica.

(*3.4*) *Di.metossi.benziliden–N.amino–naftalimide*.

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N - N = \overset{H}{C} - C_6H_3(O.CH_3)(O.CH_3)$$

L'aldeide veratrica, avendo anche l'ossidrile fenolico in para eterificato reagisce coll'N.amino–naftalimide dando direttamente la base di Schiff, senza che si riesca ad isolare il prodotto intermediario di addizione.

Lasciando per circa due giorni in contatto, l' N.amino–naftalimide con una soluzione alcoolica di aldeide veratrica in eccesso. si ottiene la 3.4.dimetossi-benziliden-N.amino-naftalimide sotto forma di piccoli aghetti incolori. La reazione si osserva bene già fino dal principio. poichè i cristalli gialli della N.amino-naftalimide si trasformano, a poco a poco, negli aghettini bianchi formati dal prodotto di condensazione coll'aldeide. Per purificare questo prodotto è sufficiente di lavarlo bene con alcool, in cui è insolubile a freddo, eliminando in questo modo l'eccesso di aldeide adoperato. Esso si può cristallizzare dal benzene, in cui si scioglie bene a caldo, ma è quasi insolubile a freddo.

In stato puro si presenta cristallizzato in aghettini incolori, fusibili a 229–230°.

Gr. 0.2148 di sost. hanno dato c. c. 15 di N. a 18° e 751 mm.

Calcolato per $C_{12}H_6O_2N - N = C_6H - C_6H_3(OCH_3)_2$: N % 7,78

Trovato: N % 8,09

È insolubile in alcool, etere, acetone e in acqua. Si scioglie facilmente, oltre che in benzene, anche nell'acido acetico glaciale, bollente.

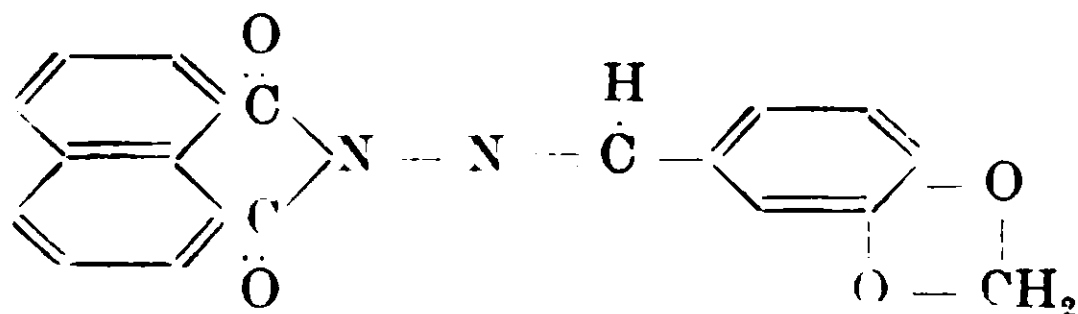
Se ora si fa raffreddare bene questa soluzione acetica e quindi si aggiunge dell'acqua, si può riottenere la sostanza inalterata; ma se si aggiunge l'acqua alla soluzione acetica calda, oppure si fa bollire la soluzione acetica, dopo averla diluita, allora la sostanza si scinde nei due componenti, idrolizzandosi. Non si idrolizza, invece, affatto facendola bollire con acqua distillata. Con acido clo-

ridrido concentrato si idrolizza subito, ma la reazione non si può a prima vista osservare perchè, come abbiamo detto al principio di questa nota, l'acido cloridrico, in queste condizioni trasforma subito l'N.amino-naftalimide formata, nel suo cloridrato che è incoloro anch'esso ed insolubile a freddo. In acido solforico freddo si scioglie dando una soluzione di color giallino, con una debole fluorescenza verdastra; ma diluendo questa soluzione con acqua, anche se si ha l'avvertenza di impedire un innalzamento di temperatura, si produce subito l'idrolisi. Invece negli idrati alcalini, concentrati e diluiti, è insolubile e non s'idrolizza.

*
* *

Derivato ottenuto col piperonalio.

Piperoniliden-N.amino-naftalimide.

```
               O
  /‾‾‾‾\\      C              H
 /      \\   /  \            |      /‾‾‾‾\\
 ‾‾‾‾‾‾‾‾<      >N  —  N  —  C  —  <        >— O
 \      //   \  /                   \\____/     |
  \____//      C                       |        |
               O                       O  —  CH2
```

Il piperonalio, com'era da aspettarsi, si comporta in modo analogo all'aldeide veratrica. Lasciando per circa due giorni, alla temperatura ordinaria, un miscuglio di N.amino-naftalimide e di piperonalio (in piccolo eccesso), in presenza d'una certa quantità di acido acetico glaciale, si ottiene direttamente il prodotto di condensazione (base di Schiff), per eliminazione di una molecola di acqua. La stessa reazione ha luogo anche adoperando l'alcool concentrato invece dell'acido acetico; ma, data la piccolissima solubilità dell' N.amino-naftalimide nell'alcool freddo, la reazione non è completa neppure dopo sei giorni di contatto.

La piperoniliden-N.amino-naftalimide è pochissimo solubile in alcool e in etere ed è quasi insolubile in acqua, anche a caldo. Si scioglie bene a caldo nell'acido acetico glaciale senza decomporsi; non bisogna però scaldare all'ebullizione poichè in questo caso si produce l'idrolisi, con parziale resinificazione del prodotto. Per ricristallizzarla, il miglior modo si è di diluire, con etere, la soluzione satura a freddo in acido acetico glaciale. In questo modo si ottiene sotto forma di piccoli aghetti incolori, fusibili a 256-257°.

È insolubile negli idrati alcalini e non si idrolizza neppure a

caldo. In acido solforico concentrato si scioglie; ma diluendo con acqua si idrolizza completamente. Si scioglie pure a caldo nell'acido cloridrico concentrato, ma anche in questo caso si produce l'idrolisi poichè neutralizzando la soluzione cloridrica, anche dopo averla lasciata freddare, si precipita l' N.amino-naftalimide primitiva.

I. Gr. 0,1177 di sost. hanno dato gr. 0,3020 di CO_2 e gr. 0,0404 di H_2O.

II. Gr. 0,2180 di sost. hanno dato cc. 15,7 di N, a 15°,4 e 746 mm.

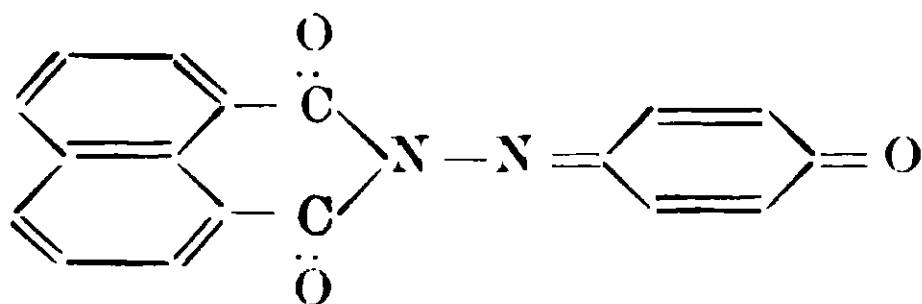
Calc. per $C_{12}H_6O_2N\text{-}N{=}CH\text{-}C_6H_3(O_2CH_2)$: C % 69,74; H % 3,51; N % 8,12

Trovato: C % 69,97; H % 3,81; N % 8,38

*
* *

Derivato col p-benzochinone.

N.naftalimil-para benzochinon-monoimina.

$$C_{10}H_6\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>N-N=C_6H_4=O$$

Scaldando all'ebullizione un miscuglio di N.amino-naftalimide e di un eccesso di chinone con acido acetico glaciale, comincia subito a deporsi un precipitato microcristallino di color arancione leggermente brunastro, insolubile in acido acetico e negli altri comuni solventi: acqua, alcool, etere, benzene, etere acetico, cloroformio, acetone ecc.

E' un composto molto stabile. Scaldato sulla lamina di platino si carbonizza ad alta temperatura, senza dare il minimo accenno di fusione.

Per quanto anche in questo composto i soli atomi di idrogeno esistenti siano quelli dei residui idrocarbonati, esso si scioglie tuttavia con facilità abbastanza grande negli idrati alcalini, soprattutto a caldo. La soluzione acquista una colorazione che va dall'arancione al rosso a seconda della concentrazione. Da questa soluzione si può riottenere il composto inalterato, acidificandola leggermente con acido cloridrico diluito; infatti il precipitato, trattato nuovamente con un idrato alcalino, si ridiscioglie collo

stesso oolor di prima. Anche l'aoido carbonico preci·ita il composto dalla sua soluzione alcalina, ma in questo caso si ottiene un prodotto gelatinoso, che si depone al fondo del recipiente soltanto dopo un riposo abbastanza lungo. Intendiamo riprendere, in seguito, anche lo studio di questa reazione per tentare di elucidarne il meccanismo.

Questo composto si scioglie anche nell'acido solforico concentrato dando una soluzione di colore rosso, leggermente violaceo, dalla quale si può poi riottenerlo inalterato per aggiunta di molta acqua. Invece l'acido cloridrico concentrato non ha alcuna azione su di esso.

Un dosaggio d'azoto ha dato il seguente risultato.

Gr. 0,1076 di sost. hanno dato cc. 9,3 di N, a 24° e 761 mm.

Calcolato per $C_{12}H_6O_2N - N : C_6H_4O$: N % 9,27.

Trovato : N % 9,54.

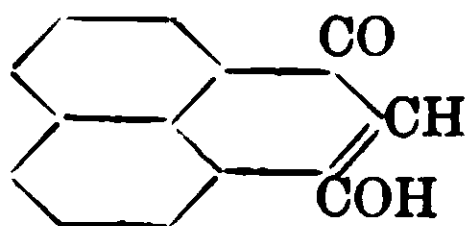
Istituto Chimico della Università di Bucarest (1909-1911).

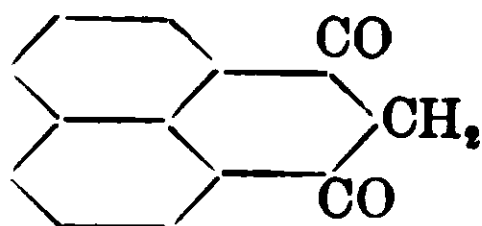
Sull'ossichetoperinaftindene (perinaftindandione).

Nota II di G. ERRERA e A. CUFFARO.

(Giunta il 19 luglio 1911).

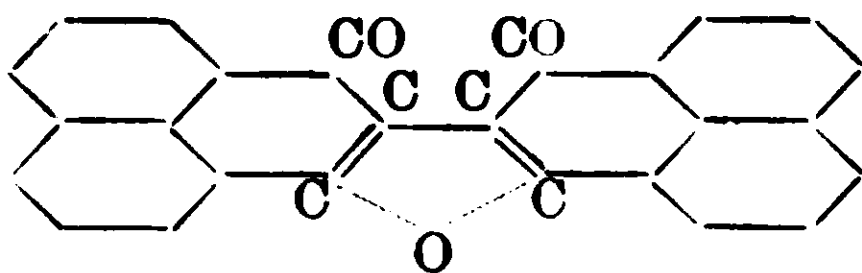
In tutti i derivati che stiamo per descrivere, come pure in quelli già precedentemente ottenuti, il composto descritto da uno di noi sotto il nome di perinaftindandione [1] si comporta come un chetoenolo della formula

CO
CH
COH

Siccome non si conosce finora alcun derivato della forma dichetonica

CO
CH_2
CO

[1] Gazz. chim. ital. XLI, I, 190 (1911).

ed anche la sostanza libera contiene l'ossidrile, è opportuno al nome primitivo sostituire quello di ossichetoperinaftindene.

Anidrobisossichetoperinaftindene.

```
 /‾‾‾‾\___CO    CO___/‾‾‾‾\
 \____/‾‾‾\C  C/‾‾‾\____/
 /‾‾‾‾\   //‾‾\\   /‾‾‾‾\
 \____/‾‾C      C‾‾\____/
          ˙. O .˙
```

Per ossidazione deil'ossichetoperinaftindene si ottengono prodotti diversi a seconda del reattivo adoperato. Se si fanno bollire gr. 5 di sostanza con gr. 2,5 di bicromato potassico finamente polverizzato (1 atomo di ossigeno per 1 molecole del composto) e 50 cmc. di acido acetico, il liquido si fa dapprima limpido, ma ben presto si incomincia a separare una polvere cristallina la cui quantità va, durante la ebollizione, poco a poco aumentando. La nuova sostanza, che a differenza della primitiva è insolubile nelle basi, si lava con soda diluita bollente, si purifica quindi cristallizzandola da una grande quantità di xilene, dal quale si deposita per raffreddamento in aghetti giallo bruni. L'analisi diede i risultati seguenti:

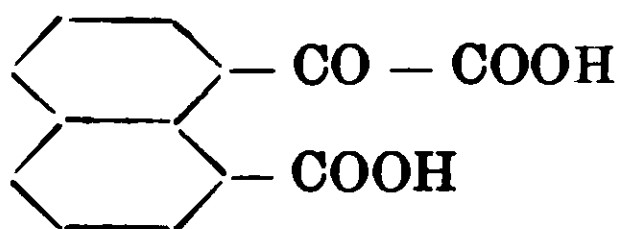
Calcolato per $C_{26}H_{12}O_3$: C 83,87 ; H 3,23 ; O 12,90
Trovato : C 83,85 ; H 3,52 ; O 12,63

La composizione della sostanza dimostra che essa proviene dalla riunione di due molecole dell'ossichetoperinaftindene con perdita di due atomi di idrogeno e di una molecola d'acqua; la insolubilità nelle basi prova che l'acqua si è eliminata tra i due ossidrili, la formula di struttura non può essere quindi che quella scritta sopra.

La sostanza è pochissimo solubile non solo nei solventi ordinari ma anche nella nitrobenziua, dalla quale si deposita in laminette brillanti giallo scure. Riscaldata a 360° annerisce senza fondere, a temperatura più elevata fonde decomponendosi.

Tra i prodotti della ossidazione rimane sempre disciolta nell'acido acetico una certa quantità di sostanza solubile nelle basi, che ha tutta la apparenza di un miscuglio e che non abbiamo ulteriormente esaminata.

Acido naftalonico.

$$C_{10}H_6(CO-COOH)(COOH)$$

La ossidazione con permanganato procede in modo del tutto diverso. Se ad 8 gr. di ossichetoperinaftindene, disciolti in 200 cmc, di soluzione di idrato potassico al 5 % si aggiunge poco a poco una soluzione di 8,6 gr. di permanganato di potassio in 160 cmc. di acqua (5 % circa), il colore violetto scompare immediatamente e la tinta del liquido dal bruno giallo passa al rossastro. La reazione è così energica che per evitare il riscaldamento del liquido è bene raffreddare esternamente con acqua.

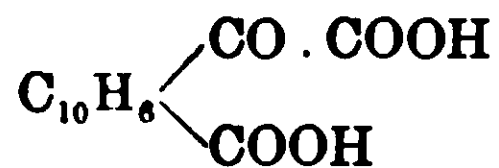
Allontanato il biossido di manganese, l'aggiunta di acido cloridrico determina la formazione di un precipitato giallo che pesa circa 3,5 gr. ed è in gran parte costituito dal prodotto primitivo sfuggito alla ossidazione. Si filtra immediatamente alla pompa, e dalle acque madre si incominciano tosto a depositare due sostanze, l'una in fiocchi cristallini, colorati in giallo chiaro, la cui separazione è relativamente rapida, l'altra in aghetti sottili quasi incolori, che si forma con grande lentezza, tanto che il liquido non cessa dell'intorbidare che dopo due o tre giorni, e che fu in seguito riconosciuta per acido naftalico. Il peso complessivo di questi due prodotti è di circa gr. 4,3 e la loro separazione si eseguisce facilmente par cristallizzazione dall'acido acetico. Se infatti se ne prepara una soluzione satura a caldo e la si lascia raffreddare, questa si rapprende prontamente in una massa di cristalli aghiformi di anidride naftalica; si filtra subito e dalle acque madri acetiche ulteriormente concentrate si deposita poco a poco una sostanza in croste cristalline in mezzo alle quali si trovano ancora degli aghetti della anidride. Basta però in generale un paio di cristallizzazioni dall'acido acetico per ottenere una separazione completa.

L'anidride naftalica, dal peso di gr. 1,3 circa, fu riconosciuta per mezzo del suo punto di fusione e di quello del suo etere me tilico.

L'altra sostanza, dal peso di gr. 3 circa, diede all'analisi i risultati seguenti:

Calcolato per $C_{18}H_8O_5$: C 63,93 ; H 3,28 ; O 32,79
Trovato : C 63,92 ; H 3,76 ; O 32,32

La si deve quindi considerare come un acido chetonico della formula

$$C_{10}H_6 \begin{cases} CO . COOH \\ COOH \end{cases}$$

che per analogia collo ftalonico chiameremo naftalonico.

Mentre adunque nella ossidazione col bicromato avviene la unione di due molecole, in quella col permanganato si spezza il doppio legame dell'ossichetoperinaftindene, e benchè sia stata adoperata una quantità di reattivo di $^1/_3$ inferiore a quella che sarebbe stata teoricamente necessaria (gr. 12,9), una parte della sostanza primitiva rimane inalterata, mentre un'altra si ossida ulteriormente sino ad acido naftalico.

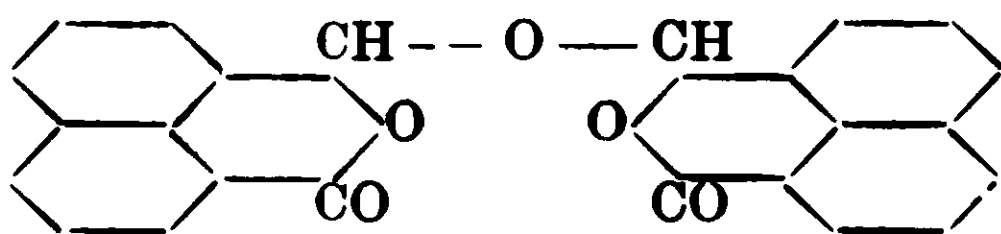
L'acido naftalonico cristallizza dall'acido acetico in minutissimi aghetti quasi incolori riuniti in mammelloni, è un po' solubile nell'acqua bollente, di più nell'alcool e nell'acido acetico, non si discioglie nè nella benzina nè nello xilene; ingiallisce alla luce. Il suo punto di fusione non si può determinare con esattezza poichè si decompone sotto l'azione del calore; riscaldato rapidamente in tubo capillare fonde verso i 225° con vivace sviluppo di bollicine gazzose.

La decomposizione dell'acido naftalonico avviene in modo molto analogo a quello osservato da Graebe e Trümpy (¹) per l'acido ftalonico. Se lo si riscalda a fiamma diretta per piccole porzioni e cautamente in tubo da saggio, esso fonde in un liquido giallo rossastro con sviluppo di gaz. Si tritura la massa solidificata con acqua resa alcalina con idrato potassico, si riscalda e si filtra. Dalla soluzione l'acido cloridrico precipita una sostanza gialla oleosa che ben presto solidifica, e dalla quale non si potè isolare per cristallizzazione dall'acido acetico che della anidride naftalica. La porzione rimasta indisciolta fu pure cristallizzata dall'acido acetico, e si ottennero così dei cristallini prismatici, duri, quasi incolori che diedero all'analisi i risultati seguenti :

(¹) Ber. d. d. chem. Ges. *31*, 369 (1898).

Calcolato per $C_{24}H_{14}O_5$: C 75,39; H 3,67; O 20,94
Trovato: C 74,84; H 3,96: O 21,20

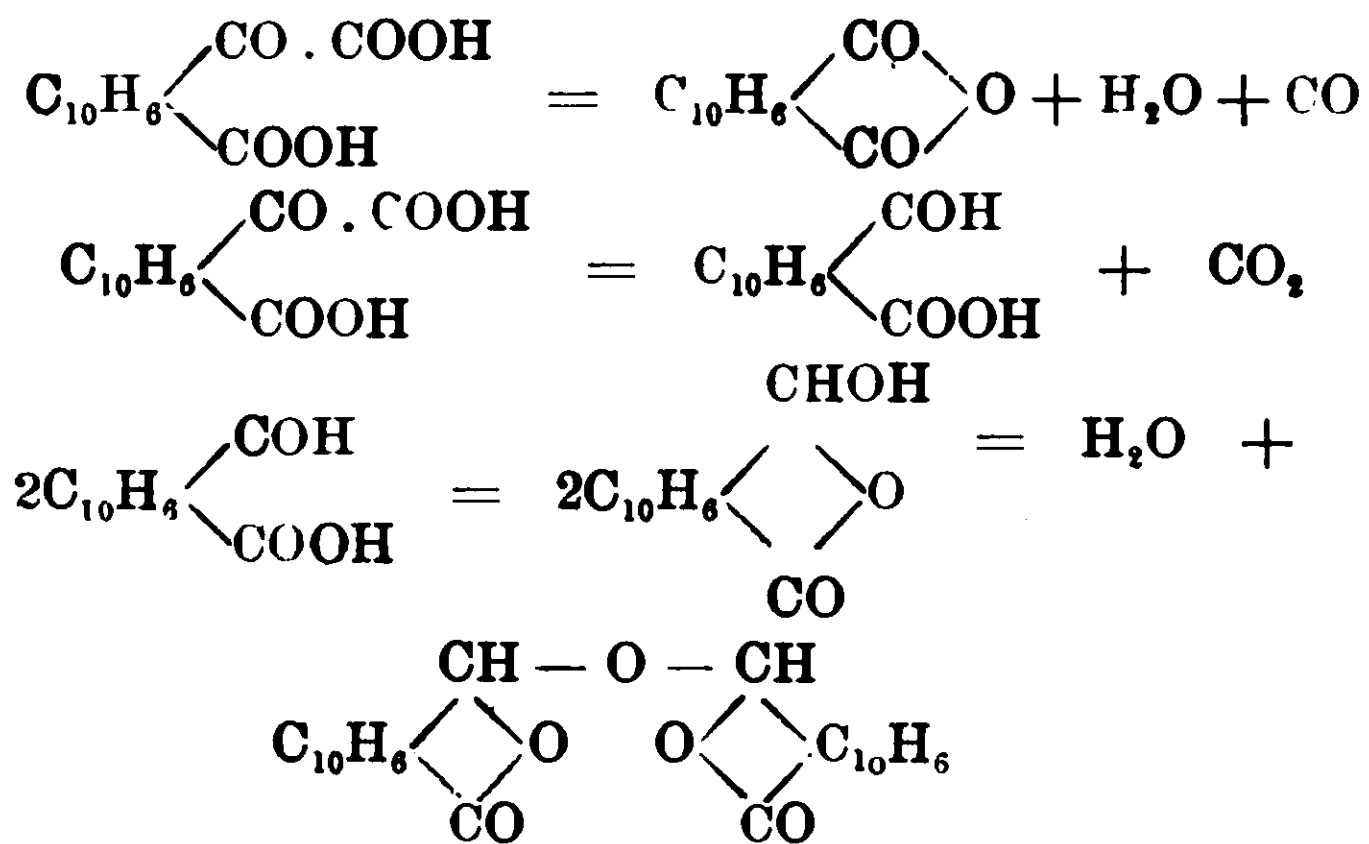
Sono questi i numeri richiesti dalla anidride dell'acido naftal-aldeidico

```
/‾‾‾‾\___CH -- O -- CH___/‾‾‾‾\
\____/‾‾‾\O     O/‾‾‾\____/
/    \___CO     CO___/    \
\____/                \____/
```

La nuova sostanza è poco solubile nei solventi ordinari specialmente a freddo, fonde da 310–313° se si riscalda rapidamente; siccome però si decompone, il suo punto di fusione si abbassa se la si riscalda lentamente. Essa è senza dubbio identica ad un prodotto $C_{24}H_{14}O_5$ che Graebe e Gfeller [1] ottennero per riscaldamento dell'acido naftalaldeidico (ossinaftalide), e del quale non siamo riusciti a trovare altra traccia nella letteratura, benchè gli Autori nel luogo citato dicono di volersene in seguito occupare.

La decomposizione dell'acido naftalonico avviene quindi in parte con sviluppo di ossido di carbonio, in parte con sviluppo di anidride carbonica secondo le seguenti equazioni:

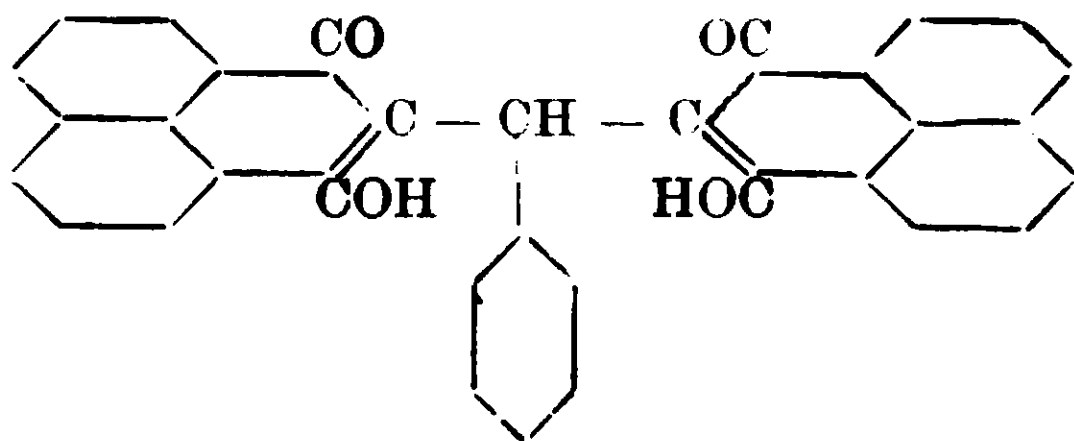
$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CO.COOH\\COOH\end{matrix}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + H_2O + CO$$

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CO.COOH\\COOH\end{matrix}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}COH\\COOH\end{matrix}\right. + CO_2$$

$$2C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}COH\\COOH\end{matrix}\right. = 2C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CHOH\\CO\end{matrix}\right\rangle O = H_2O + \begin{matrix}CH - O - CH\\C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}\\CO\end{matrix}\right\rangle O \quad O\left\langle\begin{matrix}\\CO\end{matrix}\right\rangle C_{10}H_6\end{matrix}$$

Se insieme a questi prodotti se ne formino altri, non abbiamo potuto constatare, data la poca quantità di acido naftalonico nella quale abbiamo operato.

[1] Annalen *276*, 14 (1893).

Diossichetoperinaftindenilfenilmetano.

CO OC
C – CH – C
COH | HOC

Se si fanno bollire in un palloncino a ricadere 2 gr. di ossichetoperinaftindene ben polverizzato con 3 gr. di aldeide benzoica, 25 gr. di alcool e 2 goccie di piridina, si vede, mentre la sostanza primitiva si va disciogliendo, formarsi un precipitato cristallino color rosso mattone. Terminata la reazione si lascia in riposo per qualche tempo, si filtra e il precipitato, il cui peso è uguale all'incirca a quella della sostanza madre, si lava con alcool, quindi con soda diluita si asciuga e si cristallizza dallo xilene, da cui si separa per raffreddamento in cristalli duri, relativamente grossi, riuniti a rosetta, di color rosso fragola. L'analisi diede i risultati seguenti:

	Trovato				Calcolato per $C_{33}H_{20}O_4$
	I	II	III	IV	
C	82,90	82,92	82,37	82,54	82,50
H	4,36	4,52	4,44	4,65	4,16
O	12,74	12,56	13,19	12,81	13,34

Dalle analisi si deduce senza alcun dubbio che la condensazione è avvenuta tra una molecola di aldeide benzoica e due di ossichetoperinaftindene, il chè del resto era prevedibile data la struttura chetoenolica di questo. Si noti che l'indandione invece, pel quale si ammette la formula dichetonica, si condensa coll'aldeide benzoica molecola per molecola.

La nuova sostanza è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool, nella benzina, nell'acido acetico, molto di più nello xilene bollente. Dall'alcool si deposita sotto forma di polvere cristallina color giallo d'oro, dallo xilene in cristalli rossi ben sviluppati, fonde a 295-297° decomponendosi.

La presenza degli ossidrili nel diossichetoperinaftindenilfenilmetano è dimostrata dalla sua capacità di dare derivati metallici. I sali sodico e potassico sono però così poco solubili nell'acqua che la sostanza si discioglie pochissimo anche in presenza delle

basi corrispondenti, colorando appena il liquido in giallo chiaro. Facendo bollire a lungo si finisce è vero per ottenere una soluzione completa, ma gli acidi non riprecipitano più la sostanza primitiva, bensì l'ossichetoperinaftindene che fu identificato mediante i suoi caratteri generali, e in particolare mercè il suo punto di fusione e quello dell'etere metilico (1).

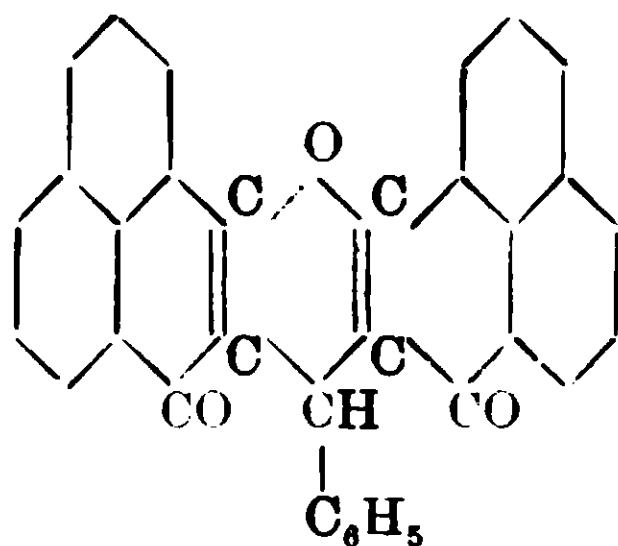
Sale monosodico $C_{33}H_{19}O_4Na$. Alla sua preparazione si riesce facilmente sospendendo nell'alcool la sostanza ben polverizzata e aggiungendo goccia a goccia una soluzione alcoolica concentrata di idrato sodico, agitando bene, sino a soluzione completa. Se non si è ecceduto nella quantità di soda, dal liquido fortemente oolorato in rosso si incominciano a depositare cristalli, molto rassomiglianti a quelli del bicromato potassico, la cui quantità va aumentando poco a poco col riposo.

I cristalli separati per decantazione dalle acque madri, lavati ripetutamente con alcool ed asciugati all'aria diedero all'analisi i risultati richiesti dal sale monosodico.

Calcolato per $C_{33}H_{19}O_4Na$: Na 4,58.
Trovato: Na 4,56.

Questo sale è pochissimo solubile tanto nell'alcool, quanto nell'acqua, si discioglie invece nell'alcool contenente idrato sodico e la soluzione contiene allora presumibilmente il sale bisodico. Se però si diluisce il liquido con acqua, o con alcool, si riprecipita il sale monosodico sotto forma di polvere gialla cristallina, e ciò perchè il sale neutro subisce la decomposizione idrolitica.

Fenildichetoperinaftindenxantene.

O
C C
C C
CO CH CO
C_6H_5

Il trattamento del diossichetoperinaftindenfenilmetano con soluzione alcoolica di acido solforico al 10 %, invece che ad un etere, diede origine ad un prodotto di condensazione interna con eliminazione di una molecola d'acqua.

(1) Errera. Loco citato.

Un grammo di sostanza finamente polverizzata venne fatto bollire a ricadere con 250 gr. d'alcool e 25 gr. di acido solforico; senza che il liquido si facesse mai limpido si potè notare che la sostanza si andava poco a poco disciogliendo, mentre se ne precipitava un'altra di color giallo citrino. Dopo circa 24 ore di ebollizione, quando cioè si potè giudicare la reazione completamente avvenuta, si raccolse il prodotto e lo si cristallizzò dallo xilene; si ottennero così dei cristallini aghiformi di un bel color giallo carico, poco solubili in tutti i solventi ordinari, che fondono decomponendosi ad una temperatura non determinata, ma superiore ai 365°. L'analisi diede i risultati seguenti che si accordano sufficientemente tanto colla formula $C_{33}H_{18}O_3$, quanto colla $C_{33}H_{17}O_3 . C_2H_5$. Infatti:

	Trovato		Calcolato per	
	I	II	$C_{33}H_{18}O_3$	$C_{35}H_{22}O_3$
C	85,70	85,69	85,71	85,71
H	4,44	4,35	3,90	4,49
O	9,86	9,96	10,39	9,80

Poichè si è partiti dal composto $C_{33}H_{20}O_4$, secondo la prima formula la reazione consisterebbe nella eliminazione di una molecola d'acqua, secondo l'altra nella eliminazione di una molecola d'acqua più l'introduzione d'un radicale etile. Quest'ultima ipotesi venne però scartata dopo una determinazione dell'ossietile col metodo di Zeisel, determinazione che diede un risultato nettamente negativo. Rimasta quindi la formula $C_{33}H_{18}O_3$ la eliminazione dell'acqua può essere avvenuta o tra un ossidrile ed un atomo di idrogeno del gruppo fenile in guisa di dare origine ad un derivato del fluorene, o tra i due ossidrile con formazione di un composto appartenente al gruppo dello xantene.

La seconda ipotesi, *a priori* più attendibile, date le condizioni in cui la reazione avviene, è avvalorata dalla osservazione che la nuova sostanza non è capace di dare sali, mentre ci si dovrebbe aspettare tale proprietà da un corpo contenente ancora un ossidrile. Il composto si deve quindi considerare come un derivato dello xantene della formula di struttura scritta sopra.

Palermo, Istituto Chimico della R. Università, luglio 1911.

Responsabile **Emanuele Paternò.**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Vol. XLI.

A

B

C

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

V

Z

INDICE DELLE MATERIE

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Vol. XLI

A

B

C

D

E

F

G

I

L

M

N

O

P

R

S

T

U

V

Z